ORSAY
Série
N° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

A. TABCHE-FOUHAILE

Sujet de la thèse :

ETUDE DES SECTIONS EFFICACES PARTIELLES DE PHOTOIONISATION DE QUELQUES MOLECULES SIMPLES DANS LE DOMAINE D'ENERGIE 10 à 35 eV OBTENUS A PARTIR DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON.

Soutenue le 7 juillet 1981 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. DURUP	Président
	H. LEFEBVRE-BRION	
	S. LEACH	
	J.C. LEHMANN	Examinateurs
	R. BOTTER	
	J.H.D. ELAND	

ORSAY
Série
N° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

A. TABCHE-FOUHAILE

Sujet de la thèse :

ETUDE DES SECTIONS EFFICACES PARTIELLES DE PHOTOIONISATION DE QUELQUES MOLECULES SIMPLES DANS LE DOMAINE D'ENERGIE 10 à 35 eV OBTENUS A PARTIR DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON.

Soutenue le 7 juillet 1981 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. DURUP	Président
	H. LEFEBVRE-BRION	
	S. LEACH	
	J.C. LEHMANN	Examinateurs
	R. BOTTER	
	J.H.D. ELAND	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. Durup pour la responsabilité de cette thèse et les lourdes tâches qu'il a assumées tout au long de ce travail. Je lui exprime ma gratitude pour les corrections et les critiques qu'il a apportées à ce manuscript et qui sont la raison de l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens à remercier P.M. Guyon, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour m'avoir accepté dans son groupe, m'avoir confié le sujet de recherche et surtout m'avoir fait partager son enthousiasme.

Que I. Nenner, Ingénieur C.E.A., trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa collaboration hautement utile et le soutien qu'elle m'a manifesté durant ce travail. Grâce à son efficacité, les deux articles sur O_2 et N_2 ont pu être présentés dans cette thèse.

Avec la collaboration active de mes collègues, L.F.A. Ferreira, P. Morin, H. Fröhlich et O. Dutuit nous avons pu profiter au maximum des heures dont nous disposions à LURE, l'efficacité et les connaissances de K. Ito m'ont été une aide précieuse ; il a participé fructueusement à l'obtention et la discussion de nombreux résultats expérimentaux.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Messieurs les Professeurs J. Eland, J.C. Lehmann ainsi qu'à Monsieur S. Leach et Madame Lefebvre-Brion, Directeurs de Recherche au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail en acceptant d'être membres de mon jury et plus particulièrement H. Lefebvre-Brion pour les discussions fructueuses auxquelles elle a bien voulu se prêter.

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée dans le cadre dynamique du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique. Je voudrais remercier son Directeur Y. Farge pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et l'ensemble des expérimentateurs, ingénieurs et techniciens de ce laboratoire pour leur aide précieuse, il m'est particulièrement agréable de remercier J.C. Depautex pour m'avoir fait bénéficier de ses larges connaissances techniques.

Je tiens à remercier mes collègues du L.C.A.M. qui m'ont manifesté leur sympathie et plus particulièrement M. Tadjeddine, Ch. Kubach et Ch. Pernot pour leur amitié constante et leurs encouragements.

J'exprime ma reconnaissance à l'équipe de l'atelier de mécanique du D.P.C. du C.E.A. de Saclay pour m'avoir fourni un travail mécanique précieux et "dépanné" à plusieurs reprises. Je remercie B. Bénali pour la mécanique précise qu'il a accomplie pour ce travail.

Je remercie Mesdames M. Desbrosses et F. Lee pour le travail de dactylographie et de mise en page du manuscript.

Ce travail a pu être réalisé grâce à une bourse de collaborateur de thèse au D.P.C. du C.E.A. à Saclay. J'exprime ma gratitude pour toutes les personnes qui m'ont témoigné leur confiance pour obtenir cette bourse, surtout à Monsieur Roth, Chef du Département, à J. Durup, à Monsieur J. Sutton, Chef de Service et à Monsieur R. Botter que je remercie plus particulièrement pour ses conseils et d'avoir accepté de juger cette thèse.

S O M M A I R E

Page

INTRODUCTION

A. Généralités 1

B. Compétition entre les divers processus 3

C. Photoionisation 4

C.1. Ionisation directe 5

C.2. Autoionisation 6

C.3. Aperçu général sur la spectroscopie de photoionisation à haute résolution dans les molécules 7

D. Section efficace partielle de photoionisation ... 9

D.1. Spectroscopie de photoélectron 9

D.2. Fluorescence des ions 10

Références 13

Figures 16

CHAPITRE I - ETUDE DU PROFIL D'AUTOIONISATION : APPLICATION AUX SERIES DE RYDBERG CONVERGEANT VERS $c^4\Sigma_u^-$ DE O_2^+ 20

I - Introduction 20

- Cas d'une molécule 21

- Observation des résonances dans le spectre de photoabsorption ou de photoionisation..... 22

- Molécule d'oxygène 23

II - Méthode d'analyse du profil de résonance dans la section efficace totale de photoionisation 24

A. Formule de Fano 24

B. Analyse des résonances $3s\sigma_g$ (v = 0,1) 27

C. Analyse des séries $ns\sigma_g$ (v = 0,1) et $nd\sigma_g$ (v = 0,1) 29

D. Relations entre les paramètres de Fano des résonances d'une même série de Rydberg 31

III - Discussion 32

IV - Observation des séries de Rydberg dans les sections efficaces partielles 34

V - Analyse du profil de résonance dans une section efficace partielle de photoionisation 37
Références 41
Figures 42

CHAPITRE II - AUTOIONIZATION OBSERVED IN THE O_2^+ ($A^2\Pi_u \longrightarrow X^2\Pi_g$) and O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \longrightarrow a\,^4\Pi_u$) FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRA 49
I - Introduction 51
II - Experimental 55
III - Results 57
1. Partial photoionization cross sections 58
2. Total photoionization cross section 59
3. Resonances 60
- The 450 - 600 Å region 60
- The 600 - 655 Å region 62
- the 655 - 682 Å and the 682 - 730 Å regions 63
IV - Discussion 66
1. Autoionization 66
- $c^4\Sigma_u^-$, n σ_g Rydberg series 67
- $B^2\ {}^-_g$, n σ_u Rydberg series 69
- $b^4\ {}^-_g$, n σ_u Rydberg series 70
2. Continuum 71
V - Conclusion 74
Références 76
Figures 82

CHAPITRE III - N_2^+ (A $\longrightarrow$ X) AND (B $\longrightarrow$ X) FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRA BY PHOTON IMPACT 88
1. Introduction 90
2. Experimental 91
3. Results and discussion 93
3.1. the 17-19 eV excitation region 93
a) Autoionization structures 93
b) Threshold behaviour 96
3.2. Excitation region 18 - 38 eV 97
Conclusions 100
References 102

Figures 105

CHAPITRE IV - PARTIAL PHOTOIONIZATION CROSS SECTIONS FOR THE $A^2\Pi$ AND $B^2\Sigma^+$ STATES OF CO^+ IN THE ENERGY RANGE 16 - 38 eV 112
A. General features 112
B. Excitation energy region of 16 - 38 eV 112
Discussion 114
C. Excitation energy 16 - 20 eV 116
D. Excitation energy 19,5 - 23 eV 123
Discussion 124
Annexe 1 127
References 129
Figures 131

CHAPITRE V - MOLECULES TRIATOMIQUES 135
A. H_2O 136
A.1. Section efficace partielle pour la dissociation dans la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) 138
A.1.1. Région d'excitation 1360 - 850 Å (9,1 - 14,6 eV) 139
A.1.2. Région d'excitation 12 - 35 eV 152
A.2. Section efficace partielle de formation de l'état $\tilde{A}^2A_1$ de H_2O^+ par photoionisation de la molécule d'eau 156
Supplément 160
Appendice 1 162
Références 163
Figures 167

B. CS_2
B.I. Introduction 174
B.II. Montage expérimental 175
B.III. Résultats expérimentaux et discussion 176
1. Région d'excitation 1000-1400 Å(12,4-8,8eV).. 176
2. Région d'excitation 850 - 1000 Å (14,6-12,4 (14,6-12,4 eV) 184
3. Région d'excitation 760 - 860 Å et 350 - 760 Å 192
Références 197
Figures 200

INTRODUCTION

A - Généralités

Le travail exposé dans le présent mémoire sera essentiellement consacré à l'étude expérimentale du processus de l'éjection d'un électron ou ionisation d'une molécule neutre isolée. Plusieurs types de réactions donnant lieu à l'ionisation peuvent être énumérés (1); parmi eux la photoionisation, ou ionisation résultant de l'interaction de la molécule ou atome avec le rayonnement électromagnétique, occupe une place importante. C'est ce type de réaction qui va être traité et développé par la suite*.

La photoionisation dans le domaine de longueur d'onde λ : 1200 - 350 Å ($\sim$ 10-40 eV) fait intervenir deux types de processus :

a - la formation d'un ion et l'éjection d'un électron à partir d'une orbitale dont l'énergie de liaison est inférieure ou égale à celle du photon absorbé; il s'agit essentiellement des orbitales externes des atomes et des molécules; ce processus est communément connu sous le nom d'ionisation directe;

b - le passage de la molécule dans un état "superexcité" instable, lequel évolue,après un temps très court, pour former un ion et un électron. Ce processus d'autoionisation (préionisation) n'est pas la seule voie d'évolution possible mais est en compétition avec d'autres voies qui

---

*Seulement l'ionisation par absorption d'un photon unique sera envisagée. Lorsqu'on n'utilise pas de lasers pulsés, la probabilité qu'un second photon soit absorbé par une molécule excitée ayant déjà absorbé un premier photon, ou l'absorption simultanée de deux photons par une molécule, est très faible comparée à l'absorption d'un seul photon.

apparaissent surtout dans les molécules. Ainsi, contrairement au cas des atomes où la désintégration de l'état superxcité se fait soit par autoionisation, soit par réémission d'un photon de même longueur d'onde que celui absorbé ou plus longue, dans le cas des molécules la situation est plus compliquée : la molécule excitée peut en plus libérer son énergie en se dissociant en fragments neutres. Tous les processus discutés plus haut, concernant l'absorption d'un photon dans le domaine de l'ultraviolet du vide (VUV) par une molécule, sont résumés dans le schéma suivant ,

$AB + h\nu$	$\rightarrow AB^+ + e^-$		ionisation directe	(1)
	$\rightarrow (AB)^{**}$	$\rightarrow AB^+ + e^-$	autoionisation	(2)
		$\rightarrow AB + h\nu'$	fluorescence	(3)
		$\rightarrow A + B$	prédissociation	(4)
		$\rightarrow A^+ + B^-$	prédissociation en paire d'ions	(6)
	$\rightarrow A + B$		dissociation directe	(5)
	$\rightarrow A^+ + B^-$		dissociation directe en paire d'ions	(6)'

Schéma 1

dans lequel les produits finals peuvent être dans leur état fondamental ou dans des états excités. La section efficace totale de photo-absorption (σ_a) est une somme des sections efficaces partielles correspondant aux différents processus énergétiquement possibles et ne permet donc pas de donner des informations directes sur chacun d'entre eux. La mesure de la section efficace totale de photoionisation (σ_i) nous renseigne sur les voies ioniques, c'est-à-dire celles présentées par (1) + (2) + (6) + (6)' .

La différence entre les deux sections efficaces d'absorption et d'ionisation ($\sigma_i - \sigma_a$) rend compte des voies de dissociation en neutres dans la mesure où la fluorescence de AB^{**} est négligeable . Il est courant d'utiliser le rendement quantique d'ionisation (n_i) qui représente le rapport entre la section efficace d'ionisation et celle d'absorption, $n_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_a}$, qui est la probabilité pour qu'une molécule qui a absorbé un photon donne un ion. Dès lors, n_i varie entre 0 et 1.

B - Compétition entre les divers processus

Certains des processus mentionnés plus haut ont une probabilité très faible de se produire dans le domaine d'énergie étudié. Ainsi, le processus (3), qui représente l'émission spontanée d'un photon, a une durée de vie typique > 10^{-9} sec., tandis que la durée d'autoionisation (processus (2)) se situe entre 10^{-11} sec. et 10^{-14} sec. et celle de la prédissociation entre 10^{-6} et 10^{-13} sec. Cela montre que la prédissociation pourrait être un processus important, même au-delà du premier potentiel d'ionisation, contrairement à la fluorescence qui n'est pas un processus compétitif dans ce domaine d'énergie. D'autre part, le seuil énergétique de formation d'une paire d'ions est généralement très proche de la première limite de l'ionisation dissociative à cause de l'affinité électronique très faible de la plupart des atomes (2) (sauf pour les atomes halogènes qui ne sont pas étudiés ici) ; ainsi ce processus de formation de paire d'ions se trouve souvent en compétition avec une autoionisation (ou ionisation directe), où plusieurs continuums d'ionisation (au moins deux) sont énergétiquement possibles. Les résultats

expérimentaux (3) montrent que ce processus est extrêmement faible (a) et qu'il peut être négligé. Le schéma (1) sera ainsi réduit à l'ionisation, processus (1) et (2), et la dissociation, processus (4) et (5) comme résultantes de l'absorption, par une molécule isolée, d'un photon dans le domaine d'énergie (10-40 eV). Nous allons nous intéresser, plus particulièrement, à l'ionisation qui apparaît comme prépondérante, surtout à haute énergie ($\geq$ 20 eV) comme on peut le constater d'après les rendements quantiques d'ionisation (5).

C - Photoionisation

Les processus donnant lieu à l'ionisation sont généralement divisés en un processus direct où l'énergie du photon absorbé est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron excité qui se trouve directement emporté dans un continuum d'ionisation et un processus indirect (autoionisation) où l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de liaison de l'électron excité. Dans ce dernier cas, il s'agit essentiellement d'électrons appartenant à des orbitales autres que l'orbitale occupée la plus haute (fig. 1) et qui sont excités au-delà du premier potentiel d'ionisation. Cette description simplifiée de la photoionisation n'est valable qu'en première approximation surtout dans les régions d'énergie où il y a recouvrement des

---

(a) OERTEL et al (3a) ont donné une valeur de 0,024 pour le rapport $\frac{O^-}{O^+}$ à 21.5 eV (second maximum de formation de paire d'ions). Sachant, d'après nos résultats (Chapitre II), que $\frac{O^+}{O^+ + O_2^+} = 0{,}193$, cela permet d'estimer la formation de paire d'ions à environ 5×10^{-3} de la section efficace de photoionisation. D'autre part, BERKOWITZ (3d), dans son analyse du processus de formation de paire d'ions dans CO, donne la valeur $10^{-4} - 10^{-5}$ de la section efficace d'absorption.

deux processus du fait de l'interaction et du mélange entre les états représentant les continuums d'ionisation et l'état discret (10). Elle reste, cependant, une bonne approximation dans beaucoup de cas où la perturbation mutuelle des deux processus est faible et elle permet d'interprêter, aussi bien quantitativement que qualitativement, les structures étroites d'autoionisation dans la section efficace de photoionisation.

Nous allons adopter, dans la suite de ce travail, cette façon simplifiée de séparer la photoionisation en une partie directe et une partie indirecte tout en discutant les cas où cette approximation n'est pas valable. Cette séparation est d'autant plus significative qu'elle peut être obtenue très facilement dans un spectre expérimental. En effet, chacun des deux processus peut être identifié dans une courbe donnant l'efficacité de photoionisation en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

1 - Ionisation directe

Dans une représentation simple, les électrons occupent, dans les atomes et les molécules, des orbitales d'énergies bien définies qui sont les énergies de liaison de ces électrons. La spectroscopie de photo-électrons (a) permet de mesurer directement les potentiels d'ionisation relatifs à l'arrachement d'un électron à partir de chacune de ces orbitales. L'approximation connue sous le nom de théorème de KOOPMANS attribue à chaque potentiel d'ionisation I_j une orbitale d'énergie E_j, tel que :

$$I_j = -E_j$$

La fig. 2 montre schématiquement les potentiels d'ionisation à partir des deux orbitales les plus hautes d'une molécule M donnée. Il est clair que

---

(a) Cette technique revêt une importance particulière pour le présent travail mais elle n'en fait pas partie intégrante et ne sera pas, par conséquent, développée ici. Elle sera très souvent évoquée et l'on peut se référer à l'un des nombreux ouvrages publiés dans ce domaine (Réf. (3c) 10-11-12-13). La référence (13) donne plus de détails pratiques sur les problèmes techniques.

pour des photons d'énergie inférieur à I_1 l'ionisation n'est pas possible. Quand l'énergie du photon est égale à I_1 elle est suffisante pour arracher un électron à l'orbitale la moins liée. La courbe d'efficacité de photo-ionisation (fig. 2a), nulle pour $E < I_1$ atteint une certaine valeur pour $E = I_1$ suivie en général d'une décroissance lente à mesure que l'énergie du photon incident augmente. La même description est valable pour le deuxième seuil d'ionisation I_2. Nous mentionnons ici que ce processus d'ionisation à un seul électron (ionisation directe) a été très largement étudié pendant ces dernières années par plusieurs groupes de théoriciens qui ont reproduit quantitativement la variation de la section efficace d'ionisation au-delà du seuil. Ces travaux, qui vont être discutés plus loin, confirment la variation lente du processus "à un électron" de la section efficace d'ionisation. D'autre part, la variation en marche d'escalier va servir d'indicateur du processus d'ionisation dominant aux seuils d'ionisation.

2 - Autoionisation

Chacun des potentiels d'ionisation est la limite d'une ou plusieurs séries de Rydberg qui fournissent un autre moyen de former un ion, par absorption dans un état lié quasi-stationnaire suivie d'une autoionisation. Les séries de Rydberg (ou portions de série), qui ont une énergie supérieure au seuil d'ionisation, forment alors un spectre discret d'états liés dans le continuum d'ionisation. Contrairement à l'ionisation directe, qui est un processus à un seul électron et se produit en une seule étape, l'autoionisation est un processus résonnant à deux étapes. La molécule est d'abord excitée dans un état lié par absorption du photon (les règles de sélection dipolaire électrique devant être satisfaites dans cette transition), l'autoionisation est la seconde étape dans laquelle l'état de Rydberg, fortement perturbé par les continuums d'ionisation d'égale énergie finit par passer, au bout d'un certain temps, dans le continuum pour former un ion

et un électron. Ainsi les états autoionisés ne peuvent être étudiés que dans une expérience où l'on fait varier de façon continue l'énergie du photon. Ils apparaissent, dans un spectre de photoionisation, comme des pics (parfois des creux appelés "fenêtres") superposés au fond continu qui représente l'ionisation directe. La largeur de ces pics est directement liée au couplage entre l'état discret et les continuums d'ionisation et peut être facilement déterminée dans une expérience de photoionisation. La durée de vie de l'état discret se calcule par la relation d'incertitude :

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}$$

Ces structures d'autoionisation, généralement intenses, sont très fréquentes dans la région d'excitation 10 ∿ 25 eV, ce qui explique la nécessité d'utiliser des photons d'excitation avec une très faible bande passante. D'ailleurs, c'est dans cette direction que les expériences d'efficacité de photoionisation ont évolué.

3 - Aperçu général sur la spectroscopie de photoionisation à haute résolution dans les molécules (17)

La première expérience est due à CHUPKA et BERKOWITZ (7) qui ont rapporté la courbe d'efficacité de photoionisation de la molécule d'hydrogène avec une résolution de 0,04 Å. Plus tard, DEHMER et CHUPKA (8) ont étudié à nouveau la molécule d'hydrogène dans la région de longueur d'onde d'excitation $\lambda \sim 805\text{-}715$ Å avec une résolution de 0,016 Å (soit 0,3-0,4 meV). Cette très haute résolution a été aussi utilisée pour l'enregistrement de l'efficacité de photoionisation de la molécule d'azote (8) dans la région $\lambda \sim 797\text{-}655$ Å. Plusieurs autres molécules ont été étudiées depuis leur seuil d'ionisation jusqu'à environ 600 Å (5) (9) avec une résolution typique de 0,07 Å (0,9-2,4 meV).

Cependant, ce n'est que dans la région d'excitation entre le seuil d'ionisation et le deuxième potentiel d'ionisation, où un seul continuum correspondant à l'ion dans son état fondamental est accessible, que les courbes de section efficace de photoionisation permettent une comparaison significative avec des calculs théoriques et une compréhension plus approfondie du processus de photoionisation (14) (15) : variation en fonction de l'énergie de la section efficace associée à l'ionisation directe, type d'autoionisation, son importance, etc. Cela résulte du fait que, dans ce domaine d'énergie, les continuums d'ionisation atteints sont plus limités et la symétrie de l'électron éjecté est bien définie à l'infini. Prenons l'exemple de la molécule d'azote, la configuration électronique de l'état fondamental est donnée par :

$$1\sigma_g^{\,2}\,1\sigma_u^{\,2}\,2\sigma_g^{\,2}\,2\sigma_u^{\,2}\,1\pi_u^{\,4}\,3\sigma_g^{\,2} \qquad\qquad {}^1\Sigma_g^{\,+}$$

les états finals (continuums d'ionisation) seulement au nombre de deux, associés à l'état fondamental de l'ion par photo-absorption sont :

$$1\sigma_g^{\,2}\,1\sigma_u^{\,2}\,2\sigma_g^{\,2}\,2\sigma_u^{\,2}\,1\pi_u^{\,4}\,\underline{3\sigma_g^{\,1}} \qquad \begin{cases} \varepsilon\sigma_u\,,\ {}^1\Sigma_u^{\,+} \\ \varepsilon\pi_u\,,\ {}^1\Pi_u \end{cases}$$

Dans ces conditions on s'attend à ce que le test d'un modèle ou d'une approximation permettant le calcul de la section efficace de photoionisation vers chacun de ces continuums puisse être significatif. D'autre part, dans la mesure où la symétrie de l'état de Rydberg est connue dans un spectre de photo-absorption, il est possible de sélectionner le continuum d'ionisation en interaction avec cet état de Rydberg en se référant aux règles de sélection dans une transition non radiative (par exemple, une autoionisation électronique due à la répulsion électrostatique en $\frac{1}{r_{12}}$ est uniquement possible entre des états de même symétrie), ce qui simplifie la compréhension de l'autoionisation et des autres voies compétitives (6). Si maintenant l'énergie du photon est supérieure au second potentiel d'ionisation de l'azote, la section efficace de photoionisation mesurée représente l'excitation vers cinq états finals au lieu de deux, les trois autres étant

associés à l'ionisation de l'électron $1\pi_u$ et ayant les configurations électroniques suivantes :

$$1\sigma_g^{\,2}\,1\sigma_u^{\,2}\,2\sigma_g^{\,2}\,2\sigma_u^{\,2}\,\underline{1\pi_u^{\,3}}\,3\sigma_g^{\,2} \qquad \begin{matrix} \varepsilon\sigma_g\ ,\ {}^1\Pi_u \\ \varepsilon\Pi_g\ ,\ {}^1\Sigma_u^{\,+} \\ \varepsilon\delta_g\ ,\ {}^1\Pi_u \end{matrix}$$

Il est bien évident que le test d'un modèle théorique dans ce cas est difficile. En effet, aussi bien l'ionisation directe que l'autoionisation peuvent former l'ion non seulement dans son état fondamental mais aussi dans l'état excité (fig. 3) et la question qui se pose est : dans quelle proportion va-t-on former chacun de ces continuums par ionisation directe et par autoionisation ? En d'autres termes, quel est le rapport de branchement vers les différents continuums d'ionisation en fonction de l'énergie du photon ? Une réponse partielle, mais probablement suffisante, à cette question est donnée par la mesure des sections efficaces partielles de photoionisation.

D - Section efficace partielle de photoionisation

C'est la mesure de la quantité d'ions formés dans un état bien défini en fonction de l'énergie d'excitation. Deux techniques différentes ont été utilisées, à savoir la spectroscopie de photoélectrons et la fluorescence des ions.

1 - Spectroscopie de photoélectrons

Dans cette technique, les divers états de l'ion sont sélectionnés grâce à l'énergie cinétique de l'électron éjecté, selon la relation :

$$E_j\ (\text{électron}) = h\nu - I_j\ (\text{ion})$$

où $h\nu$ représente l'énergie du photon incident et I_j le jème potentiel d'ionisation, correspondant à un niveau vibrationnel d'un état électronique

donné de l'ion moléculaire. Quand l'énergie du photon est connue, l'énergie de l'électron nous renseigne directement sur l'énergie interne de l'ion formé. Cette technique, largement utilisée par TURNER (18) en utilisant la raie d'émission de l'hélium à 584.334 Å (21, 218 eV) a subi beaucoup de développements comprenant surtout l'utilisation des raies d'émission atomiques (19) pour obtenir des spectres de photo-électrons et donc des rapports de branchement dans un large domaine d'énergie du photon incident vers les différents états accessibles de l'ion. Si N_j est le nombre d'électrons éjectés d'énergie E_j, le rapport de branchement R_j vers cet état est défini par :

(2) $R_j = \frac{N_j}{\sum_j N_j}$ où $\sum_j N_j$ représente la somme de tous les électrons éjectés vers tous les états formés et qui est proportionnel à la section efficace de photoionisation σ_i. Ainsi, connaissant cette section efficace totale de photoionisation à une énergie donnée du photon incident, il est simple à partir de la formule (2) de déterminer les sections efficaces partielles vers les états j de l'ion à cette énergie. Cependant, malgré le grand avantage que présente cette source de photons, surtout en ce qui concerne la disponibilité et la résolution (20), les longueurs d'onde de ces raies d'émission sont tellement éloignées les unes des autres qu'elles ne permettent pas l'étude des détails du processus de photoionisation en général et, plus particulièrement, de l'autoionisation. L'utilisation du rayonnement synchrotron comme source d'excitation (21) permet de résoudre ce problème.

2 - Fluorescence des ions

Nous avons appliqué dans notre laboratoire la technique de fluorescence des ions afin de déterminer des sections efficaces partielles de photoionisation. En effet, l'ion formé dans un état excité peut évoluer vers un autre

état d'énergie plus basse par l'émission d'un photon. Ce spectre d'émission* à partir de l'état excité est généralement bien connu grâce à d'autres techniques (22) et il caractérise la transition mise en jeu. Ainsi, dans le cas de la molécule d'azote, l'ionisation avec la raie HeI entraîne la formation des états $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$ de l'ion (18). Les états A et B sont connus (23) pour se désexciter vers l'état fondamental par émission d'un photon dans le domaine de l'infrarouge et du visible respectivement (fig. 3). Le nombre de photons émis à partir de chacun de ces états est proportionnel au nombre d'ions initialement formés dans cet état. La technique de fluorescence des ions moléculaires, dont le développement est surtout dû à JUDGE, LEE et leurs collaborateurs, consiste simplement à mesurer la fluorescence émise à partir de chacun de ces états en fonction de l'énergie du photon incident. Les spectres d'excitation de fluorescence à partir des états A et B, ainsi obtenus, représentent des sections efficaces relatives, c'est-à-dire exactes à un facteur constant près pour chaque état, de formation des états A et B respectivement (24). La mise en échelle absolue peut se faire par comparaison aux valeurs absolues fournies par d'autres techniques à une énergie d'excitation donnée (souvent à 21,22 eV). La majeure partie du présent travail va être consacrée aux sections efficaces partielles de formation des états fluorescents dans les molécules diatomiques. La molécule d'oxygène sera traitée la première dans le chapitre II, les chapitre III et IV traitent des molécules N_2 et CO respectivement tandis que le chapitre V sera consacré à l'étude de molécules triatomiques où on mesure, non seulement, des sections efficaces partielles de photoionisation, comme pour les molécules diatomiques,

---

*Parfois plus qu'un seul spectre d'émission comme, par exemple, CO^+(B-X) et (B-A).

mais aussi des sections efficaces relatives de photodissociation par la mesure de la fluorescence des fragments et cela dans un large domaine d'excitation permettant parfois l'observation directe de la compétition entre la prédissociation et l'autoionisation des états de Rydberg. Enfin, l'étude, selon le modèle de Fano, des résonances asymétriques apparaissant à haute énergie dans la molécule d'oxygène sera développée dans le Chapitre I.

(1) S. LEACH dans l'introduction au numéro spécial sur les "Etudes des ions moléculaires", J. Chim. Phys. 77, 1980, n° 7/8.

(2) H. HOTOP et W.C. LINEBERGER, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 539 (1975).

(3) Voir par exemple, pour les molécules diatomiques NO, CO, O_2 :
a - H. OERTEL, H. SCHANK et J. BAUMGARTEL, Chem. Phys. 46, 251 (1980).
b - R. LECHT, Chem. Phys. 22, 13 (1977).
c - P.M. DEHMER et W.A.CHUPKA, J. Chem. Phys. 62, 4625 (1975).
d - Réf. (4), pp. 15-17, 227 .

(4) J. BERKOWITZ, Photoabsorption , Photoionization and Photoelectron Spectroscopies (1979).

(5) Réf. (4), Chap. V.

(6) P.M. DEHMER et W.A. CHUPKA, J. Chem. Phys. 65, 2243 (1976).

(7) W.A. CHUPKA and J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. 51, 4244 (1969).

(8) P.M. DEHMER et W.A. CHUPKA (1978), résultats non publiés.

(9) P.M. DEHMER et W.A. CHUPKA, A.N.L. Report 78-65 (1978). pp. 4-12.

(10) U. FANO, Phys. Rev. 124, 1866, (1961).
F.H. MIES, Phys. Rev. 175, 164, (1968).
Voir Chap. I

(11) J.H.D. ELAND, Photoelectron Spectroscopy, Butterworths, London (1974).

(12) C.R. BRUNDLE and A.D. BAKER, Electron Spectroscopy, Vol. 1, Academic Press (1977).

(13) M.Y. ADAM, Thèse de Docteur ès sciences, Université de Paris-Sud (1978).

(14) C. DUZY, Thèse de Ph. D. Université de Chicago, Illinois (1974).

(15) Ch. JUNGEN et DAN DILL, J. Chem. Phys. 73, 3338 (1980).

(16) M. GLASS-MAUJEAN, J. BRETON et P.M. GUYON, Chem. Phys. Lett. 63, 591, (1979).

(17) Des spectres de photoionisation à haute résolution des atomes peuvent être trouvés aussi dans le Chapitre V de la réf. (4) .

(18) D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London (1970).

(19) J.A.R. SAMSON, J.L. GARDNER et G.N. HADDAD, J. Elect. Spectrosc., 12, 281 (1977) et réf. citées dedans.

(20) Comme les raies d'émission sont séparées les unes des autres, la résolution n'est pas définie par le monochromateur mais plutôt par la largeur de la raie.

(21) Des références seront données dans les divers chapitres, nous citons ici à titre d'exemple :
E.W. PLUMMER, T. GUSTAFSSON, W. GUDAT et D.E. EASTMAN, Phys. Rev. A 15, 2339 (1977).

(22) B. ROSEN, Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques, ed. PERGAMON PRESS, (1970).

(23) Voir par exemple les données sur N_2 et N_2^+ rassemblés par A. LOFTHUS et P.H. KRUPENIE dans J. Phys. Chem. Ref. Data 6, pp. 113-307 (1977).

(24) En fait, le nombre de photons mesurés est proportionnel au rendement quantique de la photocathode, lequel varie (souvent lentement) en fonction de la longueur d'onde du photon à mesurer. Cette variation affectera donc les fluorescences qui s'étalent dans un large domaine de longueurs d'onde comme celles observées à partir des états de l'ion à longues progressions vibrationnelles en favorisant des niveaux vibrationnels par rapport à d'autres. C'est un problème sérieux qui peut être résolu en utilisant des photocathodes dont le rendement quantique est constant dans le domaine de fluorescence étudié. Cependant, ce n'est pas souvent le cas, et le problème subsiste et va être discuté en détail dans chaque cas.

FIGURES

Figure 1 - Processus d'autoionisation résultant de l'excitation, au-delà du premier potentiel d'ionisation, d'électrons appartenant à une orbitale occupée autre que celle la plus haute.

Figure 2 - Représentation schématique de la photoionisation :
a - en l'abscence de l'autoionisation,
b - en présence de l'autoionisation.
Dans ce schéma, chaque état électronique de l'ion est représenté par son niveau vibrationnel v = 0 seulement.

Figure 3 - Diagramme d'énergie où nous avons montré les états électroniques $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$ (v = 0 seulement) de N_2^+ qui sont formé par excitation avec la raie HeI ainsi que la symétrie de l'électron éjecté loin de l'ion. Les transitions radiatives (A-X) et (B-X) sont représentées par des flèches.

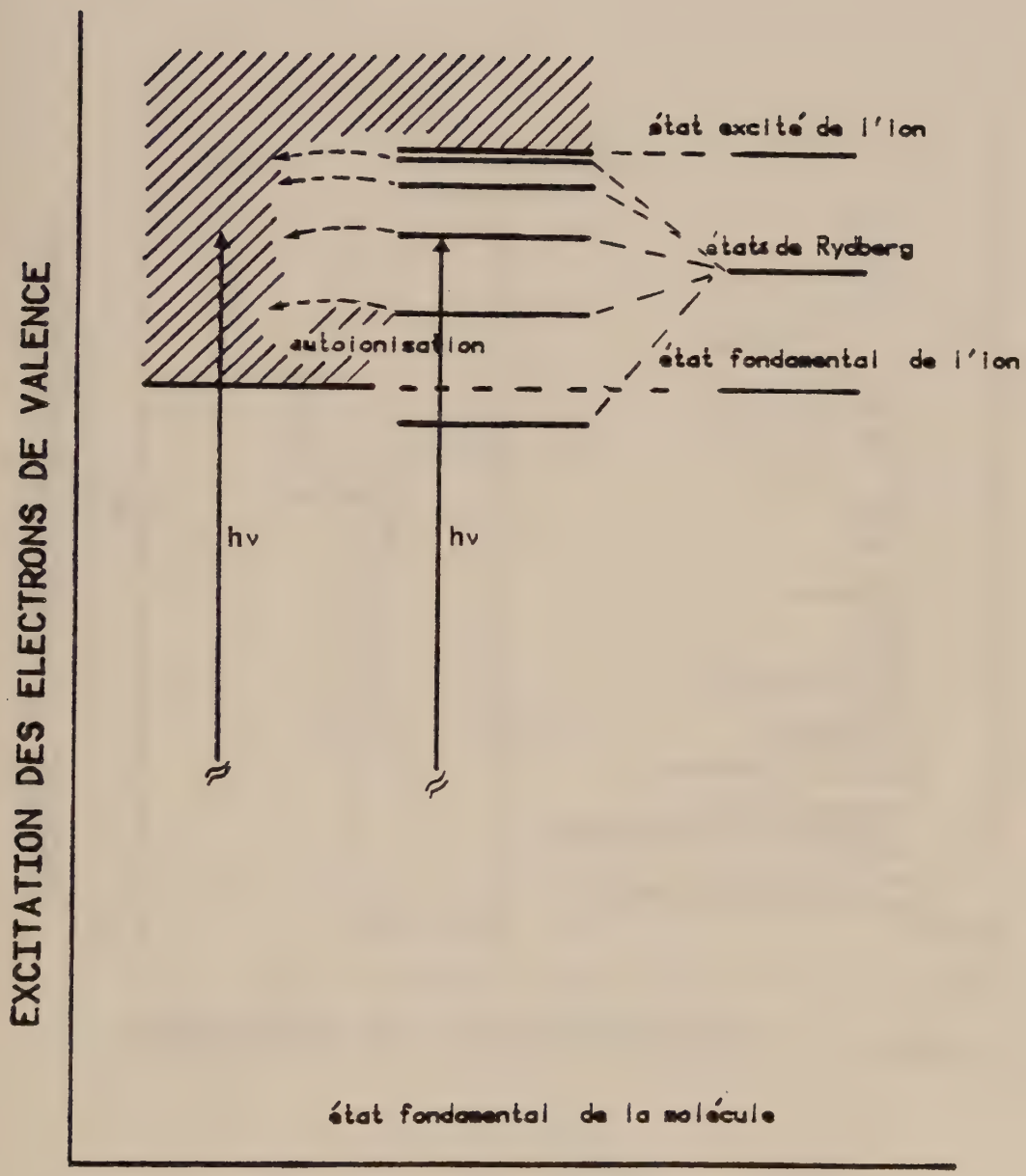

état excité de l'ion
états de Rydberg
autoionisation
état fondamental de l'ion
hν
hν
EXCITATION DES ELECTRONS DE VALENCE
état fondamental de la molécule

FIGURE 1

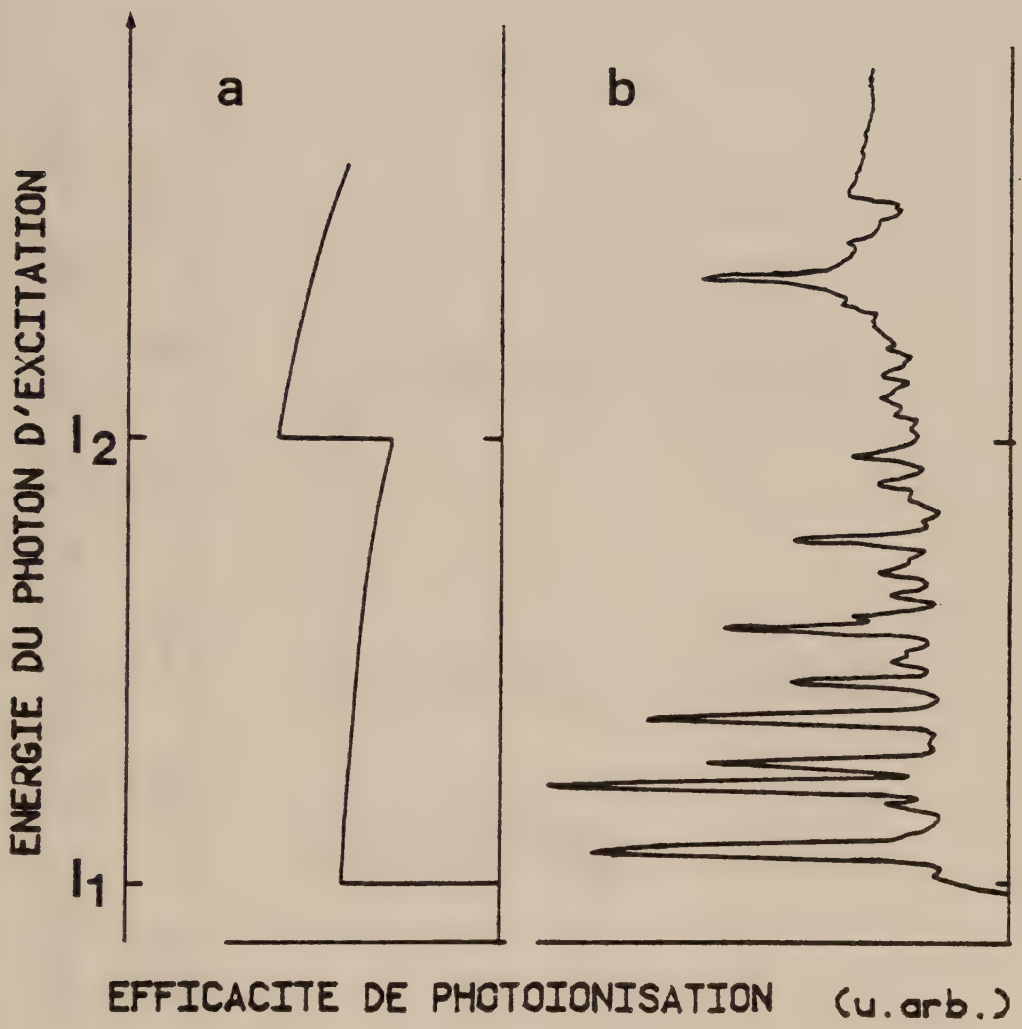

a
b
ENERGIE DU PHOTON D'EXCITATION
I2
I1
EFFICACITE DE PHOTOIONISATION (u.arb.)

FIGURE 2

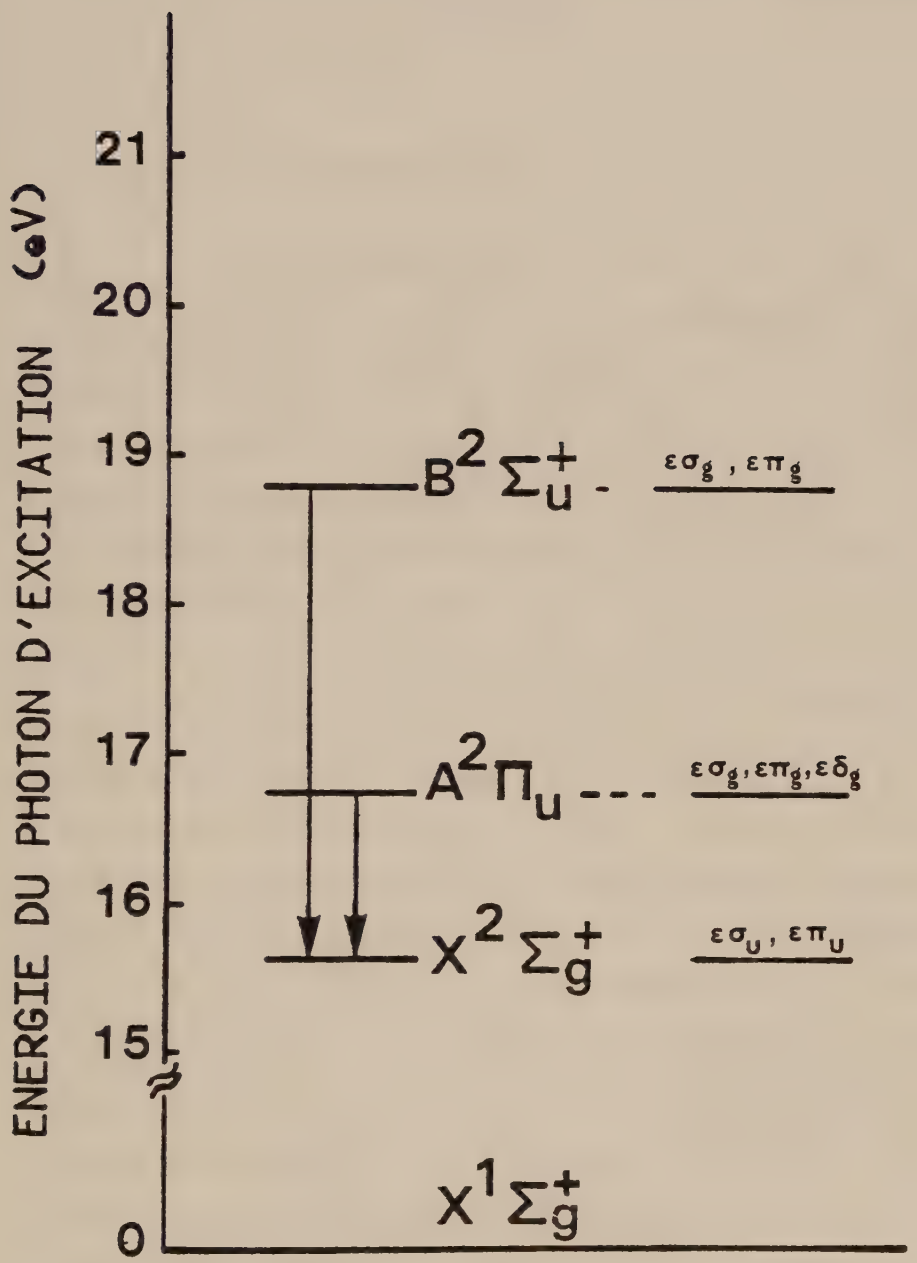

ENERGIE DU PHOTON D'EXCITATION (eV)
21
20
19
18
17
16
15
0
$B^2\Sigma_u^+$
$A^2\Pi_u$
$X^2\Sigma_g^+$
$X^1\Sigma_g^+$
$\varepsilon\sigma_g, \varepsilon\pi_g$
$\varepsilon\sigma_g, \varepsilon\pi_g, \varepsilon\delta_g$
$\varepsilon\sigma_u, \varepsilon\pi_u$

FIGURE 3

CHAPITRE I

ETUDE DU PROFIL D'AUTOIONISATION : APPLICATION AUX SERIES DE RYDBERG CONVERGEANT VERS $c^4\Sigma_u^-$ de O_2^+

1. Introduction

L'autoionisation, comme nous venons de le voir, constitue un processus indirect de formation d'un ion à partir de l'espèce neutre (atome ou molécule). L'excitation de cette espèce se fait d'abord vers un état discret très excité dont l'énergie est supérieure au premier potentiel d'ionisation. L'autoionisation (préionisation) est le processus non radiatif qui décrit l'évolution de cet état excité par l'éjection d'un électron et la formation d'un ion.

L'utilisation d'une source intense de lumière fournissant des photons dans un large domaine de longueur d'onde, associée à des réseaux optiques possédant un grand pouvoir de résolution et de réflexion, a rendu possible, ces dernières années, l'étude non seulement des positions des séries de Rydberg mais aussi de la largeur et du profil de ces résonances par la mesure, le long de la résonance, des coefficients d'absorption ou de photoionisation avec une précision meilleure que 5% et une résolution de quelques dixièmes d'Angstrom. La largeur d'autoionisation traduit l'énergie de couplage entre l'état discret (état de Rydberg) et le continuum d'ionisation, tandis que le profil traduit l'interférence entre les moments de transition vers l'état discret et vers le continuum.

L'analyse de ces résonances a été très largement facilitée dans le cas des atomes par l'utilisation de la fameuse formule de Fano[1], qui a décrit les résonances en terme d'intéraction de configurations entre l'état discret et le continuum sous-jacent. Cette formule a été établie dans le cas d'un état discret isolé en intéraction avec un seul continuum et s'applique aussi dans le cas général où l'état discret est en présence de

plusieurs continuums d'ionisation [1] qui sont alors divisés en continuums intéragissant et non-intéragissant avec l'état discret. Le traitement du problème de plusieurs états discrets présentant un recouvrement (non seulement une superposition) en intéraction avec un continuum a été élaboré aussi par Fano [1a] et développé et élargi au cas de plusieurs continuums par Mies [15] qui a décrit cette intéraction par une formule simple légèrement modifiée par rapport à celle de Fano.

Cas d'une molécule

La compréhension et le traitement de l'intéraction d'un état discret avec les continuums d'ionisation ou de dissociation sont plus complexes quand on passe de l'atome à la molécule à cause des degrés de libertés supplémentaires dus aux noyaux. D'une part, il y a la possibilité d'exciter la molécule dans plusieurs niveaux de vibration dans chaque état électronique, ce qui entraîne une augmentation de la densité spectrale d'états discrets, rendant difficile la préparation d'états isolés. D'autre part, les continuums d'ionisation sont divisés eux aussi suivant les divers niveaux de vibration de l'ion moléculaire compatibles avec les règles de sélection. De même, nous devons tenir compte d'un autre type de continuums, à savoir les continuums de dissociation qui peuvent jouer un rôle important surtout dans la région du seuil d'ionisation [2] [3] (voir aussi chapitre V, molécules triatomiques). Le problème se complique davantage à cause de la rotation de la molécule. En effet, chacune des structures d'autionisation est une superposition de plusieurs niveaux rotationnels et il apparaît impossible de pouvoir déduire des profils d'autoionisation correspondant à chacun des niveaux de rotation. A cet égard, l'hypothèse d'états isolés n'est sûrement pas une bonne approximation. Le traitement théorique complet nécessite l'utilisation de méthodes de calcul adaptées au problème, par exemple celle du défaut quantique qui a été déjà appliquée avec succès dans le cas de la molécule d'hydrogène [4]. Du côté expérimental, l'utilisation de molécules refroidies par l'azote liquide ou dans un jet supersonique et leur excitation par des photons avec une très bonne résolution (meilleure que 0.1 Å, $\sim$ 2 meV à 800 Å) est indispensable dans les régions où la largeur d'autoionisation et/ou de prédis-

sociation n'excède pas la séparation entre deux niveaux de rotation.

Cependant, dans le cas où l'élargissement de l'état discret par autoionisation et/ou prédissociation est supérieure à la séparation rotationnelle et inférieure à celle vibrationnelle (entre 10 et 100 meV), nous pouvons négliger l'effet de la rotation, dans le sens que même si la résonance est constituée de plusieurs niveaux rotationnels, sa largeur résulte essentiellement de l'intéraction avec les continuums. Ainsi, nous nous proposons dans ce chapitre de donner le résultat d'une analyse empirique de profils de résonances observées dans la photoionisation de la molécule d'oxygène utilisant la formule simple de Fano[1] et toutes les relations qui en découlent développées au § II . Nous pensons que les résultats ainsi obtenus permettront d'avancer dans la compréhension de la dynamique des états excités en présence de plusieurs continuums et peuvent servir, et peut-être stimuler, un travail théorique complet. Nous mentionnons que d'autres travaux dans le même esprit ont été publiés récemment concernant des molécules triatomiques linéaires[5] et seront discutés dans le chapitre concernant les molécules triatomiques.

Observation des résonances dans le spectre de photoabsorption ou de photoionisation

Les spectres d'absorption ou de photoionisation des molécules simples, diatomiques, triatomiques ou polyatomiques de haute symétrie sont complétement dominés par les structures d'autoionisation qui sont étroites et apparaissent superposées à un fond continu représentant l'ionisation directe. Elles sont très abondantes dans la région d'excitation $\sim$ 12 - 25 eV ($\sim$ 1000 - 500 Å) qui représente l'énergie d'ionisation des électrons de valence. En effet, chaque énergie d'ionisation représente la limite d'une ou plusieurs séries de Rydberg dont la densité va en augmentant à mesure qu'on s'approche de cette limite et d'autre part les termes de ces séries deviennent de plus en plus étroits. La résolution expérimentale que nous avons utilisée

et qui est de l'ordre de 0,2 Å FWHM fait que, parmi ces états de Rydberg, seuls les premiers membres peuvent être analysés de façon valable ; les autres membres ont des largeurs égales ou inférieures à celle expérimentale et à l'enveloppe rotationnelle.

D'autre part, les spectres d'absorption ou de photoionisation nous montrent des séries de Rydberg ayant des profils asymétriques présentant un minimum dans la section efficace. Ces séries, souvent connues comme des séries d'"émission apparente" ou des " fenêtres de résonance " sont observées pour les molécules diatomiques N_2 [6], CO [7] et O_2 [8] et sont associées à l'excitation de l'électron à partir de l'orbitale la plus liée parmi les orbitales de valence. C'est le cas aussi des séries de Rydberg d'" émission apparente " observées dans les molécules triatomiques linéaires telles que par exemple N_2O, CO_2, COS et CS_2 [5] [9] [10]. On peut remarquer que toutes ces séries de Rydberg apparaissent à des énergies supérieures à celles d'au moins deux continuums d'ionisation électroniques différents ; dans ce cas, la force d'oscillateur vers les continuums d'ionisation devient comparable à celle vers l'état discret, ce qui peut entraîner la forme asymétrique observée pour ces séries*.

Molécule d'oxygène

Dans la molécule d'oxygène, la série de Rydberg présentant une forme asymétrique a été observée d'abord par Codling et Madden [8] et plus tard enregistrée par Watson et al. [11] et Lee et al. [12] dans la région de longueurs d'onde 600 - 500 Å. Ces séries de Rydberg, attribuées à la transition

$$2\sigma_u \longrightarrow ns\sigma_g \ (v = 0,1) \text{ et } 2\sigma_u \longrightarrow nd\sigma_g \ (v = 0,1),$$

n'ont pas été rapportées par Dehmer et Chupka [13] ni par Berkowitz (22 dans la section efficace totale de photoionisation à très haute résolution ; le continuum d'hélium utilisé par ces auteurs comme source d'excitation ne leur permet pas d'avoir des photons de longueur d'onde inférieure à $\approx$ 600 Å. Nous avons utilisé le

* Cette forme asymétrique est caractérisée par un pic à

rayonnement synchrotoron pour mesurer la section efficace de photoionisation dans un large domaine d'excitation comprenant la région 600 - 500 Å [14]. Dans ce travail, la résolution d'environ 1 Å était choisie de façon à permettre une meilleure comparaison avec le spectre de section efficace partielle de formation de O_2^+ dans l'état $b^4\Sigma_g^-$. Cependant, pour analyser ces structures d'autoionisation, nous avons remesuré le même spectre en utilisant une résolution d'environ 0,2 A. Ce spectre est montré sur la figure 1 dans la région 500 - 550 A et ces structures y sont mieux résolues que dans celui déjà publié. La région 550 - 600 A a été omise du spectre parcequ'elle ne présente aucune différence par rapport à celui de la figure 3 de la référence 14. Néanmoins, une partie de ce spectre (580 - 605 A) est montrée dans la figure 3 pour la discussion de l'analyse des profils.

II - Méthode d'analyse du profil de résonance dans la section efficace totale de photoionisation.

A) Notre analyse repose sur la formule de Fano établie en 1961 et sur son application au cas des spectres d'absorption des gaz rares [1b]. Fano avait montré que chaque résonance isolée observée dans le spectre d'absorption dans la région du continuum d'ionisation des atomes et des molécules peut être caractérisé par sa largeur (Γ), son indice de profil q et un paramètre ρ de corrélation. La théorie de Fano [1] lie ces paramètres aux éléments de matrice de l'hamiltonien et du moment dipolaire. La variation de la section efficace d'absorption le long d'un profil de résonance est alors donnée par une formule simple :

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_b + \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2}$$

où $\varepsilon = \dfrac{E - E_n}{\frac{1}{2}\Gamma}$ représente la différence entre l'énergie du photon incident E et celle de la résonance E_n en unités de mi-largeur

à mi-hauteur de la résonance ($\frac{1}{2}\Gamma$); $\frac{\hbar}{\Gamma}$ est la durée de vie moyenne de l'état discret par rapport à l'autoionisation; σ_a et σ_b représentent respectivement les sections efficaces d'excitation, à partir de l'état de départ, des parties intéragissante et non-intéragissante des continuums d'ionisation avec l'état discret. Le paramètre ρ est alors défini par

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} \quad .$$

Toutes ces quantités sont bien expliquées et développées dans les références (1a, b, c) ainsi que leurs expressions en fonction des éléments de matrice du moment de transition et de l'hamiltonien et ne seront pas données dans ce travail. Nous allons nous intéresser, par contre, à déduire à partir de la formule (1) quelques résultats indispensables et intéressants pour l'analyse numérique de nos résultats. Ainsi $\sigma(\varepsilon)$ passe par un extrémum (maximum ou minimum) quand

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = 0 \quad ;$$

on en déduit les positions suivantes des extrémités :

$$\varepsilon = -q \quad (2) \qquad\qquad \varepsilon = 1/q \quad (3)$$

Dans cette dérivation, les quantités q, Γ, σ_a et σ_b peuvent être considérées [1] comme pratiquement indépendantes de l'énergie. Il est facile de vérifier que $\varepsilon = -q$ et $\varepsilon = 1/q$ correspondent respectivement à un minimum et à un maximum de $\sigma(\varepsilon)$ (points n° 1 et 3 sur la fig. 2). Les valeurs correspondantes de $\sigma(\varepsilon)$ sont :

$$\sigma_1(\varepsilon) = \sigma_b \text{ et } \sigma_3(\varepsilon) = \sigma_b + \sigma_a\left[1 + q^2\right] \quad (4)$$

D'après la formule (1), on peut voir que pour des paramètres ρ finis, $\lim_{\varepsilon \to \infty} \sigma_i(\varepsilon) = \sigma_a + \sigma_b$,

qui représente la valeur de la section efficace loin de la résonance. Cette asymptote (c'est-à-dire $\sigma(\varepsilon) = \sigma_a + \sigma_b$) rencontre la résonance pour

$$\varepsilon = \frac{1 - q^2}{2q}$$

(point 2 sur la figure 2).

De cette analyse simple, on peut retenir trois éléments essentiels :

a. La différence entre le maximum (point n° 3) et l'asymptote est

$$\sigma_3(\varepsilon) - \sigma_2(\varepsilon) = \sigma_a \times q^2$$

et entre l'asymptote et le minimum elle est donnée par

$$\sigma_2(\varepsilon) - \sigma_1(\varepsilon) = \sigma_a$$

d'où l'on peut déduire une valeur expérimentale pour le paramètre q tel que

(5) $$q = \left(\frac{\sigma_3 - \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1}\right)^{1/2}$$ qui servira comme valeur de départ pour l'itération sur le paramètre q.

b. Les valeurs de ε aux points 1, 2 et 3 nous permettent de déduire une relation simple entre les énergies correspondantes en remplaçant ε par son expression

$$\varepsilon = \frac{E - E_r}{\Gamma/2}$$

(6) $$E_3 - E_1 = 2\,(E_2 - E_1) \ .$$

On peut encore en déduire une valeur pour la largeur Γ d'après les relations :

(7) $$\Gamma = \frac{4 \times q}{1 + q^2}\,(E_2 - E_1)$$

$$= \frac{2 \times q}{1 + q^2}\,(E_3 - E_1) \ ,$$

une fois que le paramètre a été choisie.

c. L'énergie de la résonance peut aussi être déterminée à partir de la position du minimum ($\sigma_1(\varepsilon) = \sigma_b$ et $\varepsilon_1 = -q$) qui est facile à déterminer expérimentalement surtout dans le cas des résonances où $0 \leq |q| \leq 1$ qui est celui des résonances à étudier ici ;

$$E_r = E_1 + \frac{\Gamma \times q}{2} = E_3 - \frac{\Gamma}{2 \times q} \qquad (8)$$

Cette relation (8) entre E_r, Γ et q entraîne que l'ajustement va porter seulement sur les paramètres q et Γ étant donné la position du minimum ou du maximum.

Il faut mentionner que ces formules ne sont pas applicables au cas où q = 0 ou $|q| \gg 1$; cependant la forme des résonances devenant alors parfaitement symétrique , Γ pourrait être déduit à partir de la largeur à mi-hauteur des résonances. D'autre part, les formules (8) montrent que l'énergie de la résonance sera alors celle du minimum (q = 0) ou du maximum ($q \rightarrow \infty$). A partir d'un spectre expérimental, nous pouvons donc commencer une analyse du profil de résonance en partant des valeurs des paramètres ainsi déduites, qui ne devront pas s'écarter sensiblement de celles qui donneraient le meilleur ajustement.

B) Analyse des résonances $^3\Sigma_g$ (v = 0,1).

Cette analyse présente une difficulté particulière du fait que les deux états de Rydberg sont très larges et la forme asymétrique de chacun est fortement perturbée par celle de l'autre. En réalité, nous sommes en présence d'un cas où les états discrets ne peuvent pas être considérés comme isolés, condition nécessaire pour l'application de la théorie de Fano sous la forme simple de l'équation (1) ; un traitement plus complexe est nécessaire, soit par la généralisation par Mies[15] de la théorie de Fano, soit par la méthode du défaut quantique.

Cependant, comme ces deux états de Rydberg correspondent en fait aux niveaux vibrationnels v = 0 et 1 du même état

électronique $\left[2\sigma_u^{-1}\ 3s\,\sigma_g\right]^3\Sigma_u^-$, leur intéraction est nulle à l'ordre zéro. Partant de cette considération, nous avons supposé que l'influence mutuelle de ces états de Rydberg sera surtout traduite par une simple superposition entre eux qui n'affecte ni le moment de transition vers chacun de ces états à partir de l'état fondamental ni leurs couplages respectifs avec les continuums d'ionisation. Ces résonances seront considérées comme isolées et seront traitées selon la théorie de Fano en suivant la méthode que nous venons de décrire.

Dans l'analyse des deux résonances dans la région 580 - 605 Å, la section efficace totale de photoionisation a été considérée comme une somme algébrique de la section efficace loin de chacune des deux résonances (σ_c) et des deux autres parties qui traduisent l'intéraction entre les états discrets et les continuums

$$(9)\quad \sigma(\varepsilon) = \sigma_c + \sigma_a(0)\left[\frac{(q_0+\varepsilon_0)^2}{1+\varepsilon_0^2} - 1\right] + \sigma_a(1)\left[\frac{(q_1+\varepsilon_1)^2}{1+\varepsilon_1^2} - 1\right]$$

où

$$\sigma_c = \sigma_a(0) + \sigma_b(0) \quad \text{ou} \quad \sigma_c = \sigma_a(1) + \sigma_b(1)$$

et où les indices 0 et 1 se réfèrent aux états de Rydberg 3 s σ_g, v = 0 et v = 1 respectivement. Le résultat de l'analyse par la formule (9), qui doit être considérée comme une tentative, est montré sur la figure (3a) et les paramètres ainsi déduits sont donnés dans le tableau 1. L'accord est bon entre les profils calculé et expérimental mais il ne doit pas être considéré comme une preuve suffisante de la validité de la méthode utilisée et des approximations considérées plus haut.*

---

* Le traitement selon la théorie de Mies conduit, dans notre cas de deux résonances se recouvrant et couplées à des continuums multiples, à remplacer l'équation (9) à 8 paramètres par une formule à 9 paramètres [16] : les quatre paramètres de Fano de chaque résonance, et l'intégrale de recouvrement entre les états continus couplés à chaque résonance.

Dans une première analyse, nous avons considéré la section efficace d'ionisation loin des résonances comme constante (σ_e = constante) que nous avons fait varier linéairement en fonction de l'énergie par la suite. Le résultat de cette analyse donne : σ_a (v = 0) = σ_a (v = 1) = 3,2 Mb

σ_b (v = 0) = σ_b (v = 1) = 20,1 Mb

Ces valeurs absolues sont obtenues grâce à l'utilisation de la section efficace totale de photoionisation à λ = 584 Å donnée par Samson et al [18]. Le tableau 1 montre que les positions des états de Rydberg sont légèrement déplacées vers les basses énergies par rapport à celles données par Codling et Madden. Cette différence (46 meV pour v = 0 et 24 meV pour v = 1) ne peut pas s'expliquer simplement par un décalage de la longueur entre les deux expériences vu qu'il n'est pas le même pour les deux états. Nous pensons que cette différence résulte surtout des méthodes d'analyse utilisées. D'autre part, on remarque que les deux résonances ont les mêmes largeurs comme on peut s'y attendre ; cependant, les paramètres de recouvrement (ρ^2) ainsi que les paramètres de profil (q) sont légèrement différents des valeurs prévues ($\S D$).

C) Analyse des séries $ns\,\sigma_g$ (v = 0,1) et $nd\,\sigma_g$ (v = 0,1)

La figure 4a montre les meilleurs ajustements obtenus pour les résonances $4s\,\sigma_g$ (v = 0) et $3d\,\sigma_g$ (v = 0). Les valeurs des paramètres ainsi déduits ainsi que celles relatives à d'autres membres de ces séries sont données dans le tableau 1. Les nombres quantiques effectifs (n^*) qui sont donnés dans le tableau 1 sont déduits à partir de l'énergie de l'état étudié (E_n) en utilisant la formule de Rydberg

$$E_n = E_I - \frac{R}{n^{*2}} \qquad (10)$$

où R est la constante de Rydberg (13.605 eV), E_I est la limite de la série de Rydberg et $n^* = n - \delta$ où n est le nombre quantique principal et δ le défaut quantique

TABLEAU I - ANALYSE DES SERIES DE RYDBERG CONVERGEANT VERS $c^4\Sigma_u$ (O_2^+) UTILISANT LA FORMULE DE FANO

ries	E(eV)			Q ± 0.1		Γ (meV) ± 5		$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a+\sigma_b}$		n^*	
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(c)
σ_g (v=0)	20.816	20.817	20.862	-0.8	-0.8	140	140	0.135	0.400	1.905	1.917
σ_g (v=0)	23.081	23.080	23.078	-0.85	-0.85	25	50	0.131	0.256	3.018	3.026
σ_g (v=0)	23.730	-	23.731	(-1)	-	15	-			4.039	4.040
σ_g (v=1)	21.025	21.023	21.049	-0.4	-0.7	140	140	0.135	0.250	1.910	1.916
σ_g (v=1)	23.269	-	23.266	-0.6	-	40	-	(0.054)	-	3.026	3.023
σ_g (v=0)	22.858	22.858	22.864	+0.5	0.55	25	50	0.094	0.140	2.823	2.828
σ_g (v=0)	23.632		23.631	+0.8	-	15	-	-	-	3.821	3.817

(a) nos résultats, ionisation totale

(b) nos résultats, section efficace partielle de formation de $b^4\Sigma_g^-$

(c) Codling et Madden, Réf. (4).

qui traduit l'écart au modèle hydrogénoide . Dans le cas des séries étudiées, E_I est l'énergie de formation de l'ion moléculaire O_2^+ dans l'état $c^4\Sigma_u^-$ (v = 0,1). Dans le tableau 1, nous avons considéré les valeurs données par Codling et Madden [8] pour les limites des séries de Rydberg ainsi que celles trouvées par Edqvist et al.[17] en spectroscopie de photoélectrons. Le tableau 1 montre que les énergies de ces états de Rydberg sont en bon accord avec les résultats de Codling et Madden, ce qui confirme notre interprétation du désaccord trouvé dans le cas des états $3s\sigma_g$ (v = 0 et 1). D'autre part, les paramètres de profil varient peu à l'intérieur de chacune des séries mais sont très différents d'une série à l'autre.

D) Relations entre les paramètres de Fano des résonances d'une même série de Rydberg :

Plusieurs résultats importants ont été déduits à partir des expressions des paramètres q , Γ , ρ etc. définissant une résonance appartenant à une série de Rydberg, moyennant des approximations adéquates. Nous allons rappeler ceux qui concernent directement ce travail avec un minimum de commentaires.

a. Energie des états de Rydberg appartenant à une série donnée

Comme nous venons de le voir (§C) les positions des membres d'une série de Rydberg se déduisent les uns des autres en appliquant la formule (10) si on connaît leur limite de convergence.

b. Fano [1b] avait montré que les paramètres de profil q_n et le recouvrement ρ^2 ne varient pas dans une série de Rydberg De même, dans le cas d'un état de Rydberg possèdant plusieurs niveaux de vibration, Smith [19] avait montré, en se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour écrire les fonctions d'onde de l'état fondamental, de l'état de Rydberg et des continuums d'ionisation sous forme de produits d'une partie électronique et d'une partie vibrationnelle, que le paramètre q_n est indépendant de l'état vibrationnel dans le cas où

l'autoionisation vers tous les niveaux vibrationnels des continums d'ionisation est énergiquement possible. Par contre, le recouvrement ρ^2 ou " coefficient de corrélation " est proportionnel au facteur de Franck-Condon entre l'état de Rydberg et l'état initial.

c. La largeur d'autoionisation d'un état de Rydberg de nombre quantique n a aussi été donnée par Fano[1] :

$$\Gamma_n = \frac{2R}{n^{*3}} \bar{\Gamma} \qquad (11)$$

où $n^* = n - \delta$ et où $\bar{\Gamma}$ peut être considéré comme une largeur réduite d'autoionisation qui est la même pour toute la série. La formule (11) permet de déduire la largeur d'autoionisation de tous les membres d'une série de Rydberg connaissant celle de l'une d'entre elles. En particulier, les largeurs d'autoionisation de deux états successifs sont dans le rapport :

$$\frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n)} = \left(\frac{n^*}{n^*+1}\right)^3$$

III - Discussion : L'utilisation de la section efficace de photoionisation au lieu de celle de photoabsorption[a] ne doit pas entraîner une erreur notable sur les valeurs obtenues. En effet, dans cette région d'énergie (600-500 Å), le rendement quantique de photoionisation (section efficace de photoionisation/section efficace d'absorption) est très proche de l'unité. Le tableau 1 montre que seuls ont été analysés les états de Rydberg dont la largeur est supérieure à la bande passante expérimentale (0.2 Å, soit 10 meV à λ = 500 Å, dont on a tenu compte dans notre analyse). D'autre part, ces largeurs comprises entre 15 meV et 140 meV sont très grandes comparées à l'espacement rotationnel, ce qui veut dire que l'importance de la perturbation de l'état discret par les continuums d'ionisation est telle que la structure rotationnelle est complètement effacée. En d'autres termes, la durée de vie de la résonance ($\hbar/\Gamma$) est faible devant la période de rotation.

(a) La formule de Fano a été établie pour les profils de résonance apparaissant dans la section efficace d'absorption.

Les états de Rydberg 4s σ_g (v = 0) et 3 d σ_g (v = 1) ne peuvent pas être considérés comme isolés et sans intéraction mutuelle. Le spectre de la figure 1 ne montre aucune structure apparente pouvant être attribuée à l'état 3d σ_g ($v=1$)

déjà observé en photoabsorption sur plaque photographique [8] ; de plus ces structures entre 500 et 550 A sont très mal résolues dans la section efficace d'absorption enregistrée par Lee et al [12] et ne permettent pas une comparaison plausible avec nos résultats de photoionisation dans cette région. Etant donné son profil identique à celui des membres de la série ns σ_g, nous avons supposé que la structure apparaissant vers $\lambda = 537$ A est essentiellement due à l'état 4 $\Delta\sigma_g$. Les paramètres déduits de notre analyse sont bien ceux d'un membre de la série ns σ_g : même paramètre de profil et coefficient de corrélation identique ; de plus la largeur d'autoionisation Γ (4s) est liée à celle de l'état 3 s par la relation (12) (voir plus loin). Cependant, le meilleur ajustement montré sur la fig. 4a ne coïncide pas exactement avec le spectre expérimental dans la région où l'état de Rydberg 3d σ_g (v = 1) a été observé en photoabsorption [8].

En général, nous pouvons remarque que :

1. Ces états de Rydberg se comportent en bonnes séries en ce sens qu'ils ont approximativement le même paramètre de profil dans chaque série ; même pour les états de Rydberg qui n'ont pas été analysés (par exemple : 5 s σ_g (v = 1), 6 s σ_g (v = 0), 4 d σ_g (v = 1), 5 d σ_g (v = 0)). Il est apparent dans le spectre de la figure 1 qu'ils ont un paramètre de profil négatif ou positif suivant qu'ils appartiennent à la série n s ou n d respectivement . Ce résultat est en bon accord avec les conclusions de Fano et Cooper [1b] concernant le paramètre q de profil d'une série de Rydberg.

Connaissant la largeur de l'état 3 s σ_g (v = 0) et les valeurs de n^* pour les états n s σ_g (v = 0, n = 3,4,5) on déduit, en utilisant la formule (12),

$$\Gamma(4\,s\,\sigma_g) = \Gamma(3\,s\,\sigma_g) \times \left(\frac{1.900}{3.026}\right)^3$$

$$= 35 \text{ meV, et de même :}$$

$$\Gamma(5\,s\,\sigma_g) = 15 \text{ meV}$$

Γ ($4s\,\sigma_g$, v = 1) ainsi que Γ($5s\,\sigma_g$, v = 0) ainsi calculés sont en bon accord avec les valeurs trouvées par l'analyse de ces résonances (tableau 1) . Cependant la largeur de la résonance $4s\,\sigma_g$ (v = 0) est légèrement plus petite que celle trouvée d'après la relation (12) (25 meV au lieu de 35 meV). Cela pourrait être simplement attribué à la présence de l'état de Rydberg $3d\,\sigma_g$ (v = 1) à une énergie très proche de l'état $4s\,\sigma_g$ (v = 0) et qui faussait notre analyse (voir fig. 4a). En conclusion, nous pouvons dire avec une certaine confiance que les relations entre les états de Rydberg successifs d'une même série concernant q, Γ et ρ sont assez bien vérifiées dans le cas des séries étudiées. Par contre, nous avons trouvé que les résultats prévus par Smith et concernant les paramètres q et ρ relatifs à deux niveaux vibrationnels différents d'un même état électronique ne sont pas vérifiés. Ainsi les paramètres pour la série $n\,s\,\sigma_g$ (v = 0) ne sont pas les mêmes que ceux de la série $ns\,\sigma_g$ (v = 1) et les paramètres ρ^2 sont égaux (voir tableau 1) pour les deux séries au lieu d'être dans le rapport des facteurs de F.C. pour la transition vers l'état de Rydberg.* Enfin, nous remarquons que l'analyse des séries de Rydberg ne peut pas s'établir sur un nombre significatif d'états successifs. D'une part, comme nous l'avons dit au début, la densité d'états de Rydberg augmente beaucoup avec l'énergie (cette densité varie approximativement comme n^{*2} pour chaque série) et d'autre part la largeur d'autoionisation de la résonance diminue rapidement $\left(\text{en } \frac{1}{n^{*3}} \right)$ et devient du même ordre de grandeur sinon plus faible que la bande passante expérimentale ou que l'enveloppe rotationnelle. Cela nous amène, évidemment, à essayer d'étudier l'autionisation dans une autre direction, à savoir de considérer les premiers membres de chacune des séries et de sélectionner les canaux partiels ou états finals en intéraction avec ces résonances.

---

* Dans l'approximation où la courbe d'énergie potentielle de l'état de Rydberg ressemble à celle du coeur ionique, ces facteurs de F.C. seront alors celles de l'ionisation vers O_2^+, $c\,^4\Sigma_u^-$, soit[20] pour v = 0 : 0,6444 et pour v = 1 : 0,3163

IV - Observation des séries de Rydberg dans les sections efficaces partielles

Pratiquement, les états de Rydberg peuvent s'autoioniser vers tous les continuums d'ionisation énergétiquement permise. Les règles de sélection pour les perturbations qui s'appliquent pour l'autoinisation et qui sont essentiellement :

$$\Delta S = 0 \text{ (même multiplicité)}$$

$$g \longleftrightarrow g \quad ; \quad u \longleftrightarrow u \quad ; \quad g \not\longleftrightarrow u \qquad \Delta\Lambda = 0 \pm 1$$

pour les molécules du groupe de symétrie $D_{\infty h}$, ne permettent d'éliminer presque aucun continuum d'ionisation et cela résulte surtout du fait que l'électron éjecté peut emporter le défaut de spin ou de moment angulaire de sorte que le continuum d'ionisation associé à n'importe quel état de l'ion peut avoir la multiplicité et la symétrie requises. Cette situation entraîne pour le moment une complication du problème parcequ'elle oblige à mesurer les sections efficaces partielles de chacun des états de l'ion, énergétiquement permis., afin de donner un bilan global de la dynamique de désexcitation de l'état de Rydberg.

Nous avons d'abord déterminé le rapport de fragmentation O^+ / O_2^+ dans le domaine d'excitation de ces états de Rydberg . Sur les figures 5 et 6 sont montrées les courbes d'efficacité de photoionisation pour former O^+ et O_2^+ ($\sigma(O^+)$ et $\sigma(O_2^+)$) à partir de O_2 déduites du rapport O^+ / O_2^+ et de la section efficace totale de photoionisation de la figure 3a. Ces courbes, ainsi que le rapport dont elles sont déduites, sont obtenues pour une variation discontinue de la longueur d'onde d'excitation avec des intervalles de 1 Å dans la région 580 - 600 Å et de 0.5 Å dans la région 530 - 545 Å. La figure 5 montre que le profil de la résonance est identique dans les deux canaux O_2^+ et total ; par contre, ce profil est différent dans $\sigma(O^+)$ (figures 5 et 6) ; les positions des minima et des maxima sont déplacées. Ce résultat est confirmé par une autre expérience non montrée dans ce chapitre où nous avons mesuré séparément le courant d'ions O^+ et O_2^+ en

faisant varier la longueur d'onde de façon continue entre 580 - 600 Å. Les figures 5 et 6 appellent deux observations.

i) Les résonances étudiées intéragissent avec deux sortes de continuums : le premier donne lieu à l'ion moléculaire O_2^+ ; il s'agit surtout des états bien connus de O_2^+ tel que $X^2\Pi g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$ ($v \leq 3$). Le second type de continuum est dissociatif ou prédissociatif (temps de prédissoication $\lesssim 4\,\mu s$) et donne lieu au fragment O^+, tels $b^4\Sigma_g^-$ ($v > 3$) et $B^2\Sigma_g^-$.

ii) La résonance a une amplitude beaucoup plus grande dans $\sigma(O_2^+)$ que dans $\sigma(O^+)$, en d'autres termes, l'intéraction avec les états X, a, A, b est plus importante que celle avec b ($v \geq 4$), $B^2\Sigma_g^-$ et les états dissociatifs. Le profil de la résonance dans le spectre $\sigma(O_2^+)$ est identique à celui dans la section efficace totale de la photionisation, tandis que celui dans le spectre $\sigma(O^+)$ est bien différent. Ces spectres donnant les sections efficaces partielles de photoionisation de O_2 pour former O^+ et O_2^+ n'ont permis d'éliminer aucun continuum d'ionisation dont l'intéraction avec ces états de Rydberg est possible. C'est pourquoi d'autres types d'expériences permettant de sélectionner les différents états finals de l'ion doivent être envisagés. Comme nous l'avons déja dit, nous avons utilisé la technique de fluorescence des ions moléculaires formés dans des états excités. Le chapitre suivant montre les résultats obtenus dans le cas de la photionisation de la molécule d'oxygène. Nous présentons dans la figure 3 (b) une partie, concernant la résonance 3s σg, $v = 0$ et 1, de la section efficace partielle de formation de l'ion O_2^+ dans l'état $b^4\Sigma_g^-$ présentées au chapitre suivant dans un domaine beaucoup plus large. Ce spectre montre que l'autoionisation de la série de Rydberg n s σ_g et n d σ_g , et en particulier l'état 3 s σ_g , $v = 0$ et 1, se fait essentiellement vers le continuum d'ionisation de l'état $b^4\Sigma_g^-$.

V - Analyse du profil de résonance dans une section efficace partielle de photoionisation

Il n'existe pas actuellement une formule simple identique à celle de Fano qui permette d'analyser le profil de résonance observé expérimentalement dans une section efficace partielle de photionisation et où, comme dans la formule (1), les paramètres trouvés seraient directement liés aux éléments de matrice d'énergie et de moment dipolaire de transition vers le continuum d'ionisation sélectionné. En outre, le fait que jusqu'à une date très récente, l'observation des résonances se soit essentiellement limitée aux sections efficaces totales de photoabsorption ou de photoionisation n'a probablement pas favorisé la recherche de cette formule. L'extension de la formule (1) aux sections efficaces partielles a été entreprise par Starace [21] dans le but d'expliquer l'écart important observé dans le rapport de branchement de formation de l'ion Xe^+, $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ à l'intérieur et loin de l'état de Rydberg, $5s\,5p^6\,6p\,,^1P$ du xénon. Eland [5] avait appliqué cette formule en modifiant légèrement sa forme (voir formule (26) de la référence 21 et formule (2) de la référence 5) pour analyser des profils de résonances dans les sections efficaces partielles de formation des ions parent et fragments de molécules diatomiques et triatomiques essentiellement. Il a surtout montré qu'on peut analyser le profil de résonance avec une formule analogue à celle de Fano [1], mais la signification physique des paramètres ainsi trouvés n'est pas directe.

La section efficace partielle de photoionisation au voisinage d'une résonance est écrite sous la forme [5]

$$(13)\quad \sigma_i(\varepsilon) = \sigma_{ci}\left\{1+\frac{\rho_i^2}{\varepsilon^2+1}\left(q_i^2+1+\frac{2}{\rho_i}\left[(q_i\varepsilon-1)\cos\varphi_i-(q_i+\varepsilon)\sin\varphi_i\right]\right)\right\}$$

où σ_{ci} est la section efficace partielle vers le continuum d'ionisation loin de la résonance ; par souci d'analogie avec la formule (1) nous écrivons :

$\sigma_{ci} = \sigma_{ai} + \sigma_{bi}$ où σ_{ai} et σ_{bi} représentent les

portions du continuum d'ionisation i observées intéragissant et non - intéragissant avec l'état discret.

Il est possible de montrer que l'expression (13) se déduit de la formule (26) de la réf. 21 en remplaçant α (μE) par $\rho_i e^{i\varphi_i}$, ρ_i ayant une signification analogue à celle dans la formule (1), à savoir :

$$\rho_i^2 = \frac{\sigma_{ai}}{\sigma_{ai} + \sigma_{bi}}$$

et φ_i représente une phase. Les paramètres ε et q ont la même signification que dans (1). Ces paramètres sont reliés à ceux de la formule (1) par les relations (3), (4) et (5) de la référence (5).

Nous allons suivre la méthode développée par Eland pour écire la formule (13) sous une forme identique à (1) et cela en groupant l'expression (13) en puissance de ε . L'expression (13) peut encore s'écrire sous la forme :

$$\sigma_i(\varepsilon) = (\sigma_{ai} + \sigma_{bi}) + \frac{\sigma_{ai}}{1+\varepsilon^2}\left[\frac{2}{\rho_i}(q_i \cos\varphi_i - \sin\varphi_i)\varepsilon + q_i^2 + 1 - {}^2/\rho_i (\cos\varphi_i + q_i \sin\varphi_i)\right]$$

La formule (1) s'écrit aussi sous la forme :

$$\sigma(\varepsilon) = (\sigma_b + \sigma_a) + \frac{\sigma_a}{1+\varepsilon^2}\left[2q\varepsilon + q^2 - 1\right]$$

Ainsi, en utilisant la formule (1) dans l'analyse des résonances dans les sections efficaces partielles mous allons déduire des paramètres σ_a, σ_b, q , Γ et E_r. Les relations qui lient ces paramètres déduits de l'expérience à ceux qui définissent l'intéraction de l'état discret avec le continuum d'ionisation sélectionné sont facilement obtenus en comparant les expressions (14) et (15), on obtient :

$$(16) \quad \frac{1}{\rho_i} (q_i \cos \varphi_i - \sin \varphi_i) = q$$

$$(17) \quad q_i^2 - \frac{2}{\rho_i} (\cos \varphi_i + q_i \sin \varphi_i) + 2 = q^2$$

D'autre part σ_{ai} , σ_{bi} et par la suite ρ_i qui définissent le profil de résonance dans la section efficace partielle sont ceux directement déduits en appliqant la formule (1) c'est-à-dire

$$\sigma_{ai} = \sigma_a \quad , \quad \sigma_{bi} = \sigma_b \quad , \quad \rho_i = \rho$$

Enfin, Starace[21] a utilisé dans son traitement théorique le terme d'énergie réduite

$$\varepsilon = \frac{E - E_r}{\Gamma/2} \quad ,$$

Γ étant la largeur d'autoionisation résultant de l'intéraction de l'état discret avec tous les continuums. On s'attend donc à trouver dans notre analyse du profil cette même largeur Γ observée en ionisation totale ; de même, l'énergie de la résonance ne doit pas varier. Cela étant, nous allons analyser les profils de résonance observés dans la section efficace partielle de photoionisation pour former l'état $b^4\Sigma_g^-$ de O_2^+ dans le même esprit que la référence [5], à savoir que nous ne prétendons pas donner une méthode de traitement de l'intéraction entre un état discret et un continuum d'ionisation donné sélectionné parmi d'autres pouvant intéragir avec l'état discret. Ce genre d'intéraction ne peut être traité de façon complète qu'en utilisant des méthodes de calculs mieux adaptées aux molécules comme celle du défaut quantique[4]. Cela est surtout vrai dans la mesure où un état de Rydberg constitué de plusieurs niveaux rotationnels a été considéré comme un état isolé sans intéraction avec d'autres

états afin de pouvoir appliquer la théorie de Fano-Starace. Cependant, dans la mesure où il est impossible d'observer les structures rotationnelles de la plupart des séries de Rydberg autionisées des molécules relativement lourdes comme O_2, N_2, CO, etc...; vu la largeur d'autoionisation , il est vraisemblable que le traitement de l'autoionisation dans ces molécules par des méthodes telle que celle utilisant le défaut quantique reposera sur la même approximation que chaque état de Rydberg est un état isolé où la structure rotationnelle est complètement effacée par les phénomènes d'autoionisation et /ou de prédissociation, plus rapides. Dans ce cas, les valeurs observées par notre analyse peuvent être d'une grande importance dans le développement et la compréhension de l'autoionisation.

Les meilleurs ajustements obtenus dans le cas des résonances 3 s σ_g (v = 0,1) sont montrés sur la figure 3b et pour les résonances 3d σ_g (v = 0) et 4 s σ_g (v = 0) sur la figure 4b. Les courbes calculées par la formule (15) s'ajustent bien au résultant expérimental. Les paramètres ainsi déduits sont montrés dans le tableau 1 et ne seront pas commentés.

REFERENCES

(1) (a) U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
(b) U. Fano and J.W. Cooper, Phys. Rev. A 137, 1364 (1965)
(c) U. Fano and J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)

(2) Voir par exemple la prédissociation de H_2 dans la région du seuil d'ionisation

(3) Voir les rendements quantiques d'ionisation de quelques molécules donnés au chapître V de la ref. 21

(4) Ch. Jungen and Dan Dill, J. Chem. Phys. 73, 3338 (1980)

(5) J.H.D. Eland, J. Berkowitz and J.E. Monahan, J. Chem. Phys. 72, 253 (1980)

(6) M. Ogawa and Y. Tanaka, Can. J. Phys. 40, 1593 (1962)
P. Gürtler, V. Saile and E.E. Koch, Chem. Phys. Lett. 48, 245 (1977)
(renseignements dans le chapitre N_2)

(7) M. Ogawa and S. Ogawa, J. Mol. Spectrosc. 41, 393 (1972)
(voir aussi chapître CO)

(8) K. Codling and R.P. Madden, J. Chem. Phys. 42, 3935 (1965)

(9) Y. Tanaka, A.S. Jursa and F.J. Leblanc, J. Chem. Phys. 32, 1205 (1960)

(10) Voir chapître V, molécules triatomiques.

(11) W. S. Watson, J, Lang and D. T. Stewart, Phys. Lett. 44, 293 (1973)

(12) L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge and M. Ogawa, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 13, 1023 (1973)

(13) P. M. Dehmer and W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 62, 4625 (1975)

(14) Chapître II

(15) F. H. Mies, Phys. Rev. 175, 164 (1968)

(16) J. Durup, communication privée

(17) O. Edqvist, E. Lindholm, L.E. Selin and L. Åsbrink, Phys. Scripta 1, 25 (1970)

(18) J.A.R. Samson, J. L. Gardner et G. N. Haddad, J. Elect. Spectrosc. 12, 281 (1977)

(19) A. L. Smith, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 268, 169 (1970)

(20) D. L. Albritton, résultats non publiés

(21) A.F.Starace, Phys. Rev. A 16, 231 (1977)

(22) J. berkowitz, Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy (1979)

FIGURES

(1) Section efficace totale de photoionisation de O_2 dans la région 500-550 Å mesurée avec une résolution de 0,2 Å FWHM.

(2) Exemple d'un profil de Fano en fonction de ε calculé à partir de la formule 1 pour q = 1 et $\frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} = \frac{1}{2}$

(3) Exemple de l'analyse de profil par la formule de Fano appliquée au cas de résonance 3s σ_g (v = 0 et 1) ;
   a. dans la section efficace totale de photoionisation
   b. dans la section efficace partielle de formation de l'état b de O_2^+

(4) Exemple de l'analyse de profil appliquée aux résonances 3d σ_g(v = 0) et 4s σ_g(v = 0) ;
   a. dans la section efficace de photoionisation ; les paramètres déduits sont : E_r = 23,081 eV, Γ = 25 meV et q = - 0,85 pour la résonance 4s et E_r = 22,858 eV, Γ = 30 meV et q = 0,7 pour la résonance 3d.
   b. dans la section efficace partielle de formation de l'état b de O_2^+ ; les paramètres déduits sont : E_r = 23,080 eV, Γ = 50 meV et q = - 0,85 pour la résonance 4s et E_r = 22,858 eV, Γ = 50 meV et q = 0,7 pour la résonance 3d.

(5) Sections efficaces de formation des ions fragment O^+ et parent O_2^+ par photoionisation de la molécule d'oxygène dans la région d'excitation 580 - 600 Å déduites du rapport de branchement $\frac{O^+}{O_2^+}$ et de la section efficace totale de photoionisation.

(6) même légende que pour figure (5) exceptée la région d'excitation : 530 - 550 Å

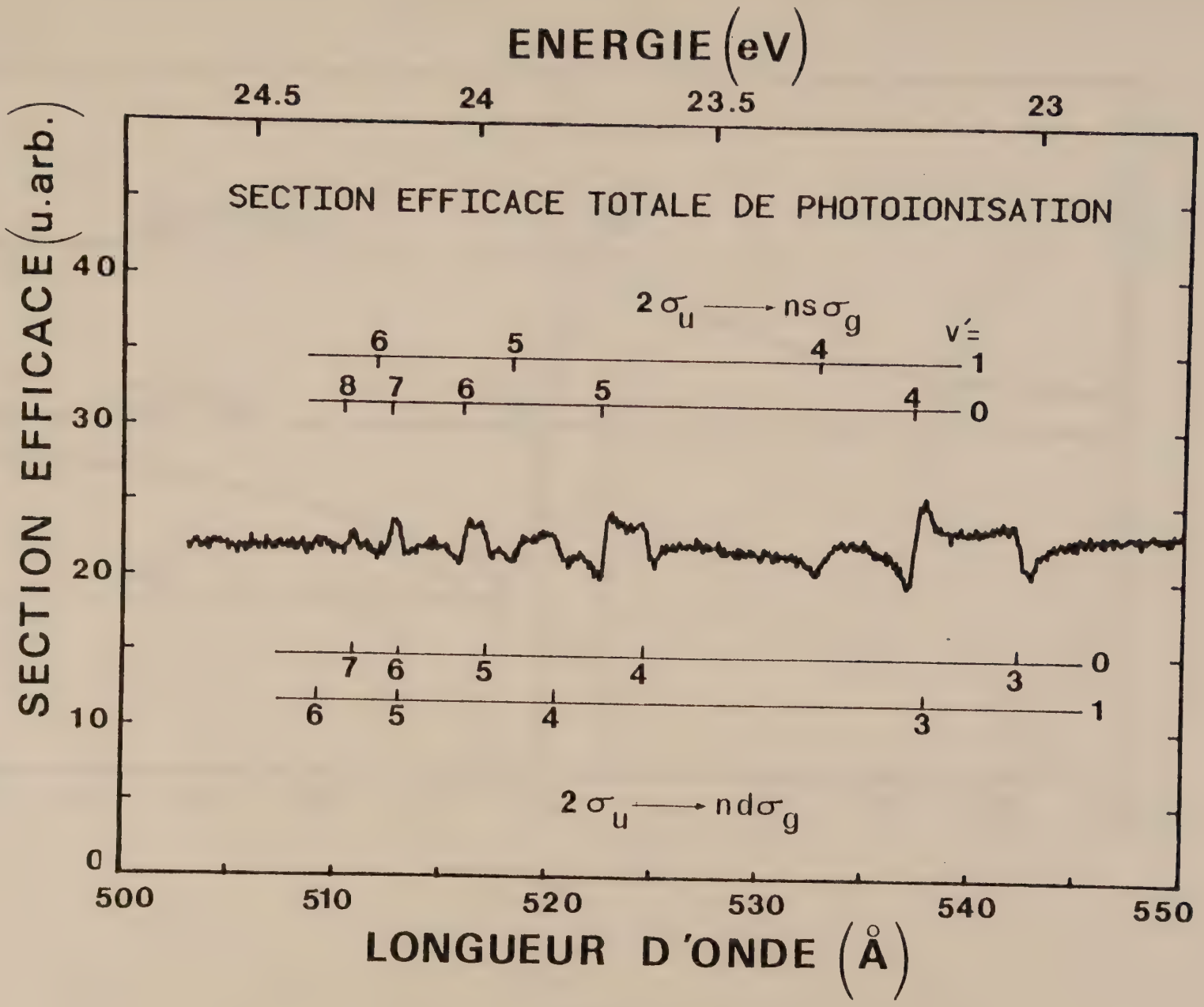

ENERGIE (eV)
24.5
24
23.5
23
SECTION EFFICACE TOTALE DE PHOTOIONISATION
SECTION EFFICACE (u.arb.)
40
30
20
10
0
$2\sigma_u \longrightarrow ns\sigma_g$
v' =
1
0
6
5
4
8
7
6
5
4
7
6
5
4
3
0
6
5
4
3
1
$2\sigma_u \longrightarrow nd\sigma_g$
500
510
520
530
540
550
LONGUEUR D'ONDE (Å)

FIGURE 1

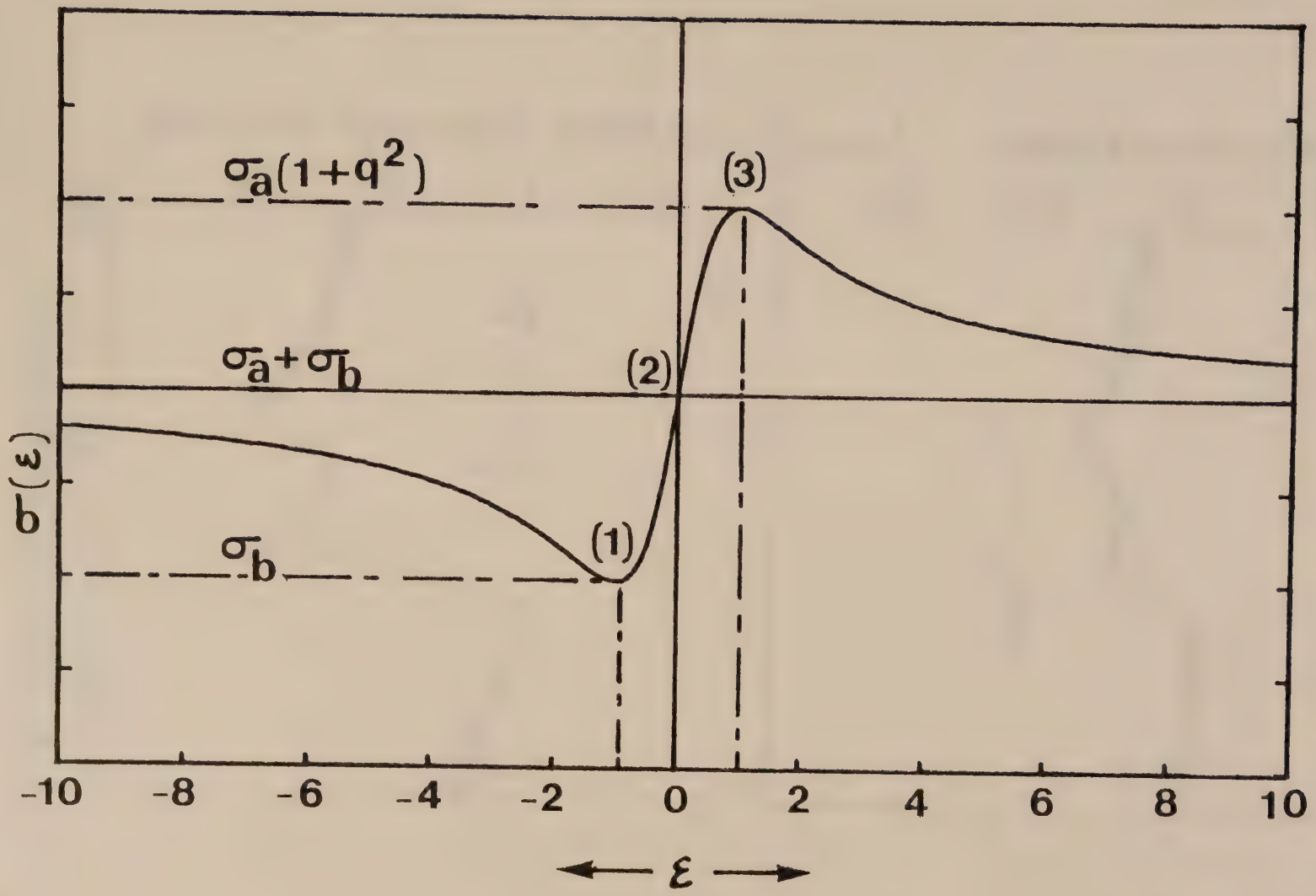

$\sigma_a(1+q^2)$
$\sigma_a+\sigma_b$
σ_b
(1)
(2)
(3)
$\sigma(\varepsilon)$
-10
-8
-6
-4
-2
0
2
4
6
8
10
ε

FIGURE 2

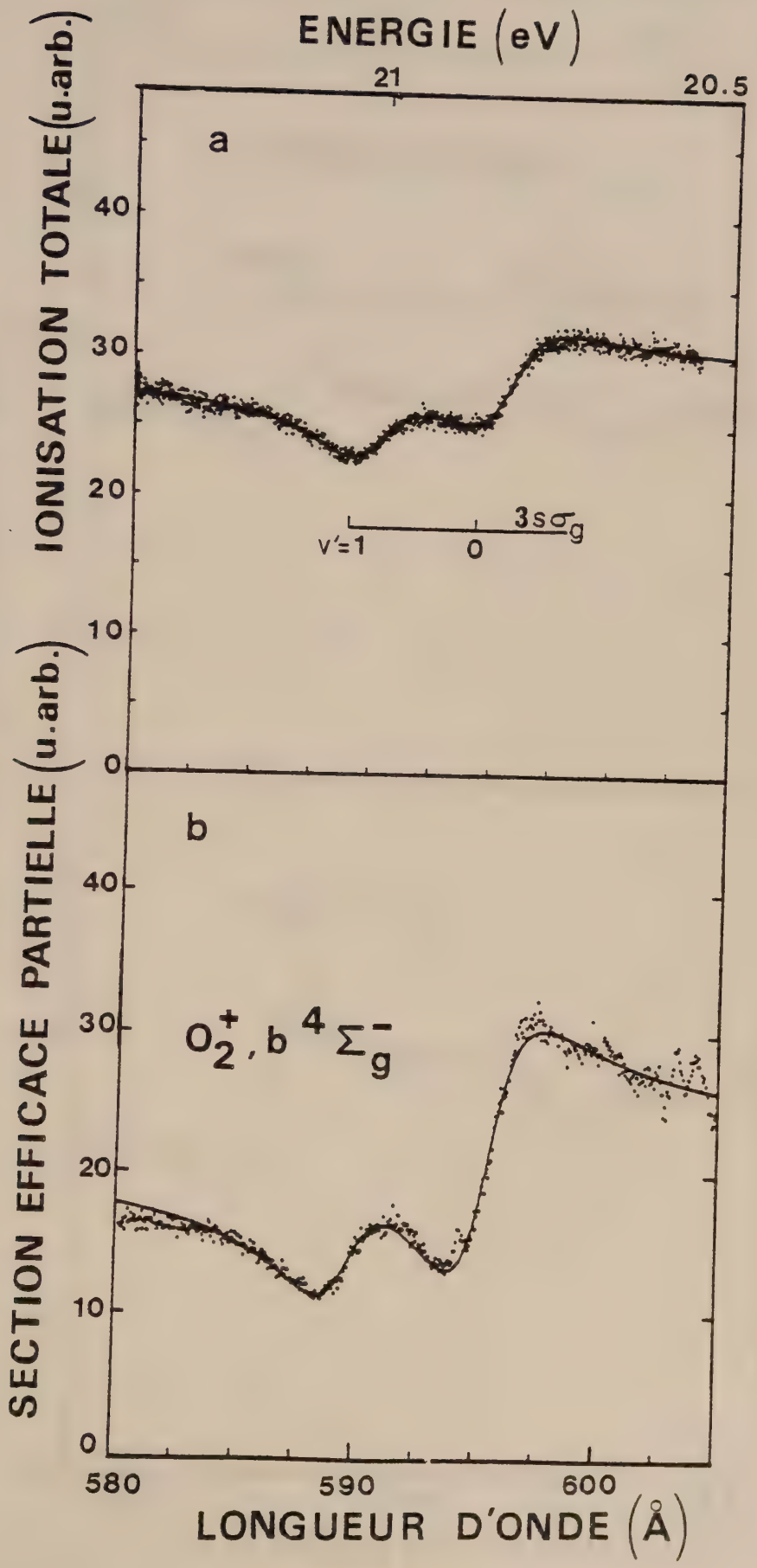

ENERGIE (eV)
21
20.5
a
IONISATION TOTALE (u.arb.)
40
30
20
10
0
3sσg
v'=1
0
b
SECTION EFFICACE PARTIELLE (u.arb.)
40
30
20
10
0
$O_2^+, b\,^4\Sigma_g^-$
580
590
600
LONGUEUR D'ONDE (Å)

FIGURE 3

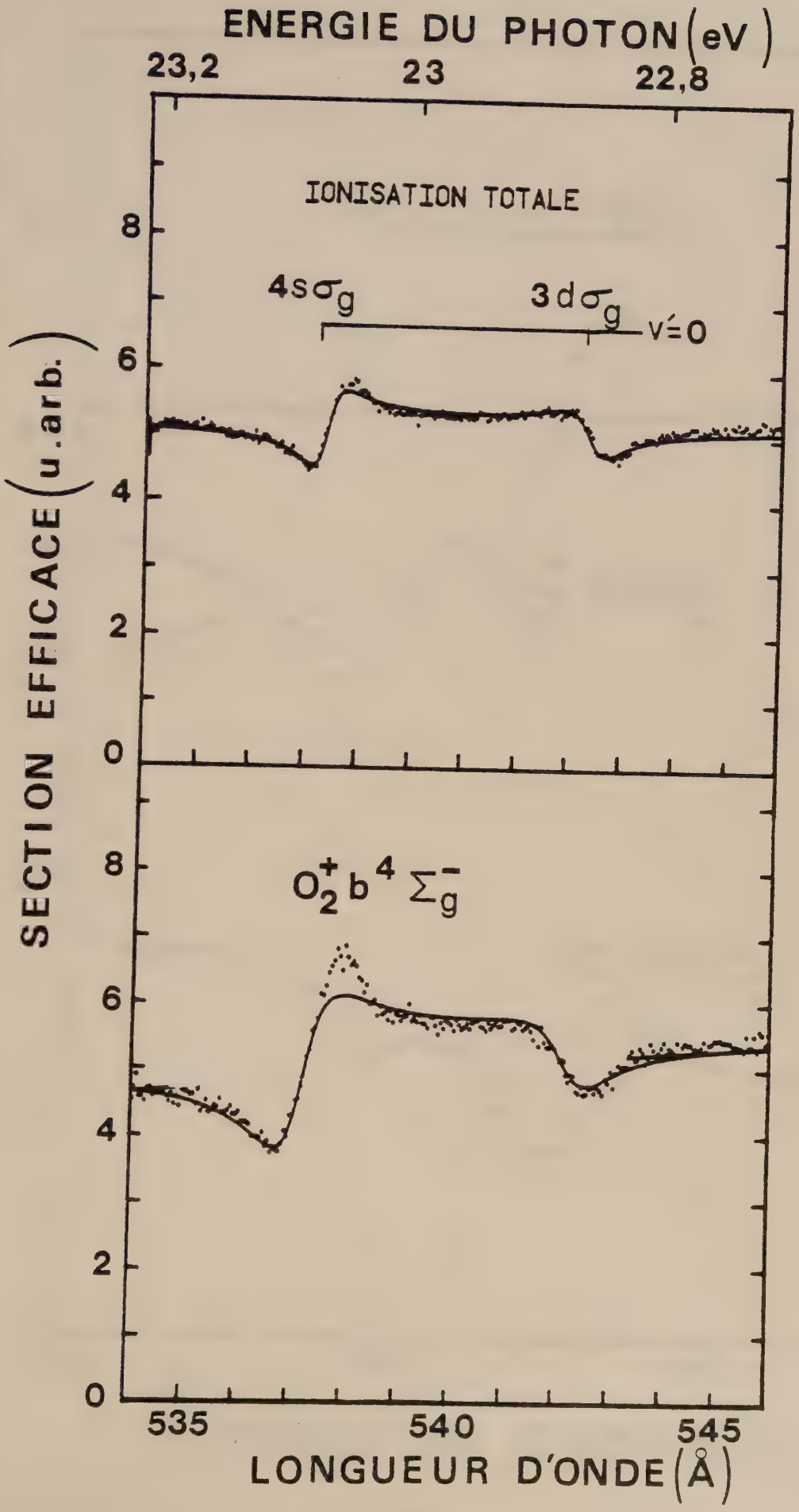

ENERGIE DU PHOTON (eV)
23,2
23
22,8
IONISATION TOTALE
4sσg
3dσg
v'=0
SECTION EFFICACE (u.arb.)
0
2
4
6
8
$O_2^+ b\,^4\Sigma_g^-$
535
540
545
LONGUEUR D'ONDE (Å)

FIGURE 4

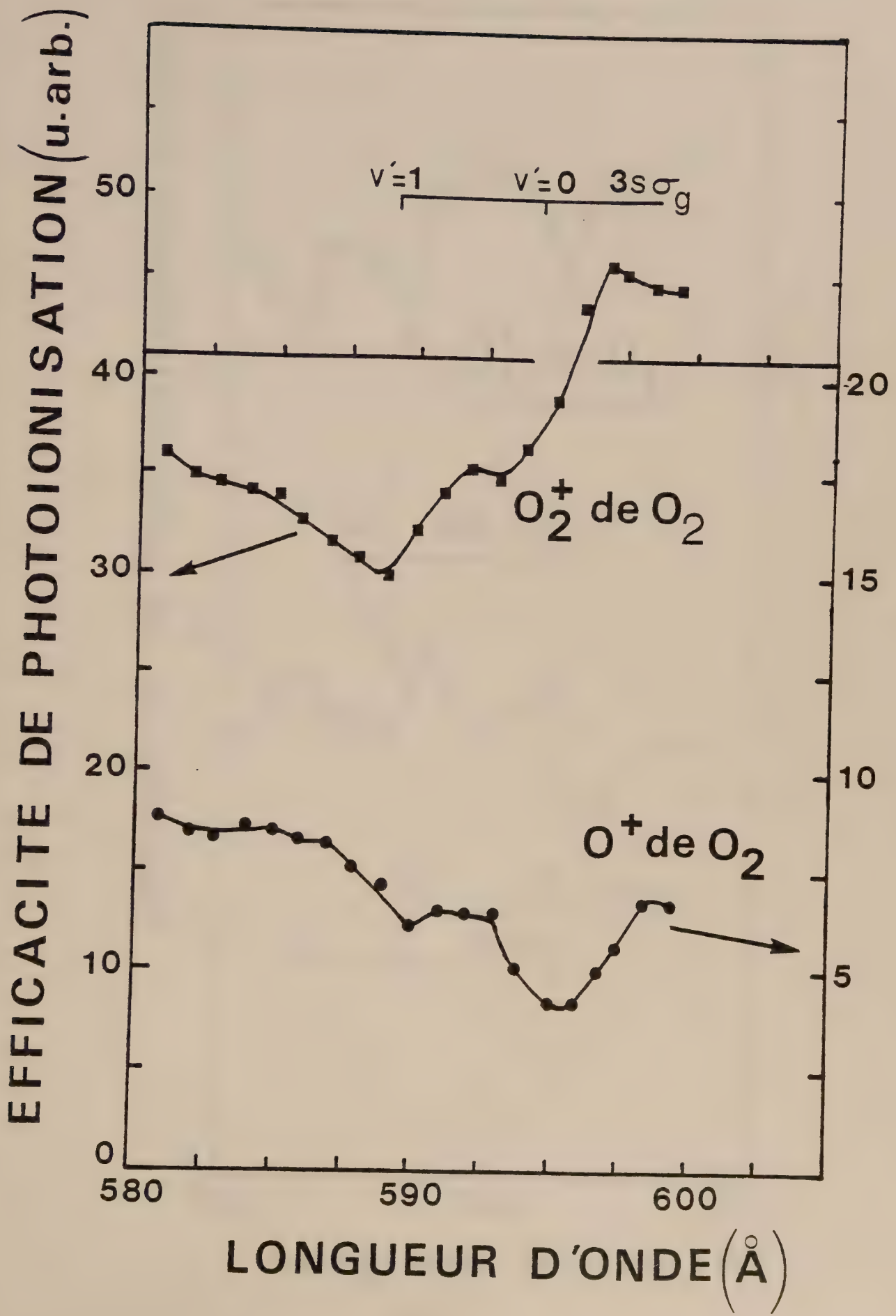

EFFICACITE DE PHOTOIONISATION (u.arb.)
v'=1
v'=0
3sσg
O_2^+ de O_2
O^+ de O_2
50
40
30
20
10
0
20
15
10
5
580
590
600
LONGUEUR D'ONDE (Å)

FIGURE 5

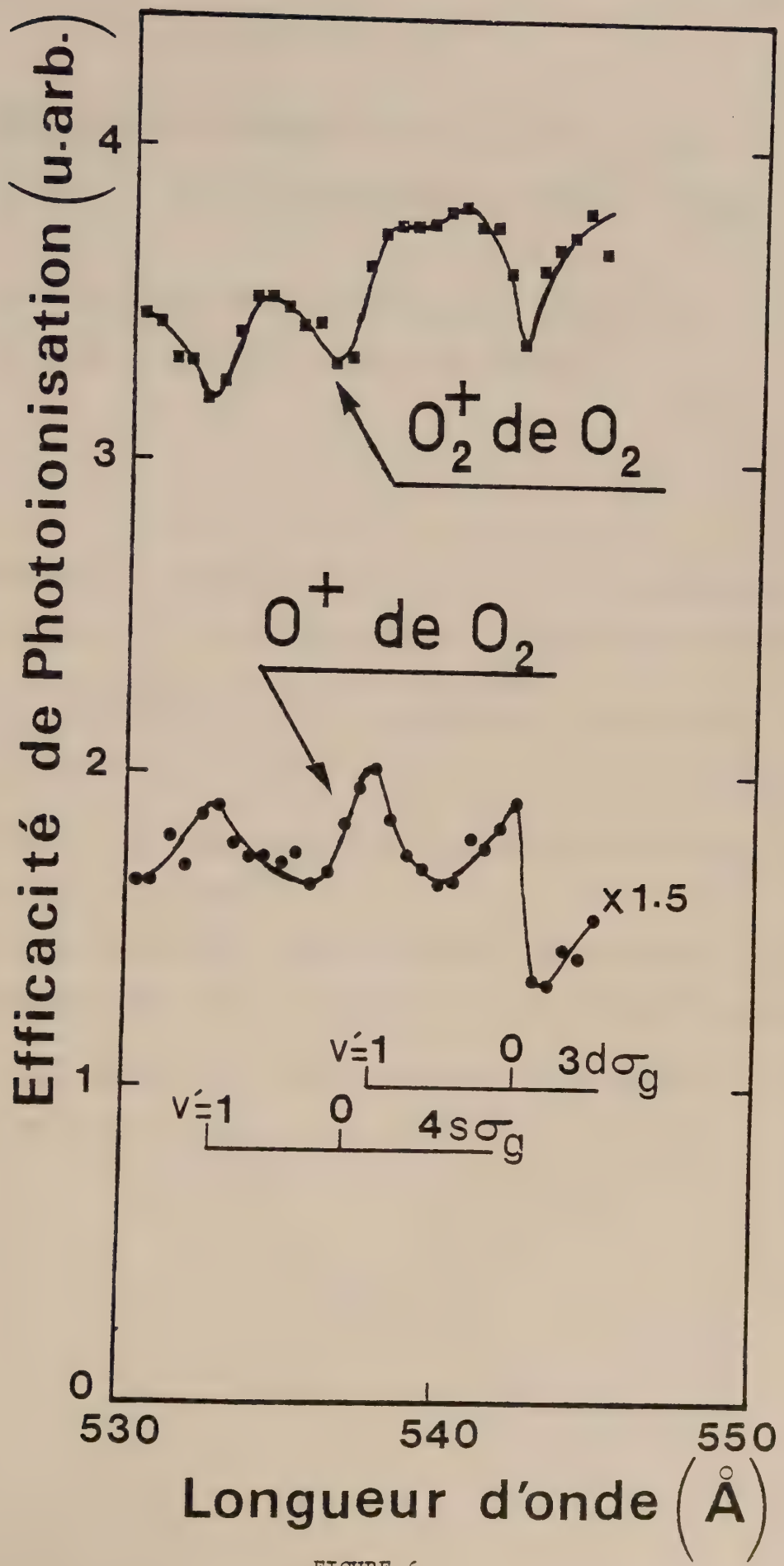

Efficacité de Photoionisation (u.arb.)
0
1
2
3
4
O_2^+ de O_2
O^+ de O_2
x1.5
v'=1
0
$3d\sigma_g$
v'=1
0
$4s\sigma_g$
530
540
550
Longueur d'onde (Å)

FIGURE 6

Article sous presse
au J. Chem. Phys.

C H A P I T R E II

AUTOIONIZATION OBSERVED IN THE O_2^+ ($A^2\Pi_U \rightarrow X^2\Pi_G$) AND O_2^+ ($b^4\Sigma_G^- \rightarrow a^4\Pi_U$) FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRA

Abdallah TABCHE-FOUHAILE[a)], Irène NENNER[a)]
Paul-Marie GUYON[b)], Jacques DELWICHE[c)]*

a) Département de Physico Chimie, Service de Photophysique et Photochimie, C.E.N. Saclay, BP N° 2, 91190 Gif-sur-Yvette ,France

b) Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bât. 351, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

c) Université de Liège, Institut de Chimie Sart-Tilman, 4000 par Liège 1, Belgique
and Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Bât. 209c, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex

* Chercheur qualifié du Fonds National de la Recherche Scientifique de Belgique.

Abstract

High-resolution O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ and $A^2\Pi_u$ partial photoionization cross sections are obtained in the 450 to 750 Å range using the fluorescence excitation technique. The total photoionization cross section also is measured with the same photon resolution. Most of the fine structure observed in each individual channel is interpreted in terms of electronic and vibrational autoionization. The underlying continuum in the $b^4\Sigma_g^-$ cross section shows a strong enhancement at 650 Å (19 eV) photonenergy (i.e. 0.8 eV above threshold)and a strong vibrationally resolved structure centered at 620 Å (20 eV). They are interpreted as $\underline{3\sigma_g}\ \varepsilon\sigma_u$ resonances associated with $3\sigma_g$ electron ejection, the 19 eV being a shape resonance in the $b^4\Sigma_g^-$ continuum, the 20 eV a bound electronic state associated to $B^2\Sigma_g^-$ and strongly autoionized into the $b^4\Sigma_g^-$ continuum.

I. INTRODUCTION

Understanding photoionization processes associated with the ejection of valence electrons in molecules is at a very early stage (1-4) and often restricted to closed-shell species

In that respect, O_2 is of particular interest because of its open-shell configuration giving rise to a multiplet structure of the O_2^+ ion .

O_2 has the following electronic configuration in its neutral ground state :

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2,\ X^3\Sigma_g^-$$

The outer shell is not completely filled with only two electrons. Removal of a $1\pi_g$ electron leads to a single ionic state, $X^2\Pi_g$; removal of an electron from any filled inner valence orbital produces ions of doublet and quartet multiplicities :

$$\underset{(1\pi_g^{-1})}{X^2\Pi_g},\ \underbrace{a^4\Pi_u,\ A^2\Pi_u,\ \text{other } {}^2\Pi_u}_{(1\pi_u^{-1})},\ \underbrace{b^4\Sigma_g^-,\ B^2\Sigma_g^-,\ {}^2\Sigma_g^+,\ {}^2\Delta_g}_{(3\sigma_g^{-1})},\ \underbrace{c^4\Sigma_u^-, C^2\Sigma_u^-, {}^2\Delta_u, {}^2\Sigma}_{(2\sigma_u^{-1})}$$

The He II photoelectron spectrum (5,6) shows one vibronic band for each of the bound states, X, a, A, b, B, c. Broad bands probably due to some of the other states have been tentatively assigned (7, 8)

High-resolution absorption and total photoionization cross sections (9) have shown from 12 eV to 20 eV a number of complex and sharp structures (i.e. (FWHM) < 100 meV) superimposed on a continuum. Some of these structures have been assigned to autoionized Rydberg series converging to the various states of the ion. Many other features have not been assigned yet. As opposed to Rydberg states, they are much broader ($\Gamma >> 100$ meV), but overlap strongly with the above Rydberg series. Two questions arise concerning firstly the assignment of these resonances and the identification of their decay channels (ionization and dissociation channels), and secondly, the type of coupling between the discrete and continuum states. Very little is known about the branching ratios into ionization channels and the autoionization mechanism either electronic or vibrational.

Recent developments of molecular photoionization theories such as the Xα multiple scattering model by Wallace (10) and Dittman et al. (11), the moment theory of Langhoff et al. (8,12) or the one-center static exchange calculations of Raseev et al. (13), have predicted a $\underline{3\sigma}_g \varepsilon\sigma_u$ shape resonance in O_2, which should appear as broad maxima in the $b^4\Sigma_g^-$ and $B^2\Sigma_g^-$ partial cross sections, located about 3 eV above each threshold. The question arises whether some of the unassigned structures should be interpreted in terms of shape resonances (one-electron process), in that case unusually sharp, or in terms of autoionizing resonances (two-electron process) in that case unusually broad. The molecular photoionization theories mentioned above as well as the Multichannel Quantum Defect Theory (14-15), have only begun to

attack these problems and further progress relies strongly upon experiment, in particular on the observation of high-resolution partial photoionization cross section spectra and consequently accurate branching ratio measurements.

Experimentally, very few well-resolved partial cross sections are available because of experimental difficulties ; photoelectron spectroscopy (16 - 20) has provided some results on the oxygen molecule ; most of them did not resolve the overlapping $A^2\Pi_u$ and $a^4\Pi_u$ bands (16), and they were limited to selected excitation wavelengths (18,19) or for the $b^4\Sigma_g^-$ or $B^2\Sigma_g^-$ states limited to a poor resolution in the excitation (17,20). The (e,2e) dipole oscillator strength measurements (21) yielded partial photoionization cross sections of O_2 over a large range of excitation energy exceeding 70 eV. However the resolution (1 eV) was not sufficient to distinguish autoionization lines from the continuum. Time-of-flight photoelectron spectroscopy (22) produced accurate branching ratios but in a limited electron energy range ($E < 2$ eV), near threshold.

Ion fluorescence has also been used to measure partial cross sections. This technique takes advantage of the fact that, after ejection of an electron, the residual ion does not undergo fast decay processes, such as dissociation or internal conversion and thus fluoresces. It has been applied to O_2 by Wu et al. (23). We improved the technique and our preliminary reports (24,25) showed that fluorescence excitation spectroscopy (FES), although limited to a number of fluorescing ionic states, is the most sensitive and selective technique, when a continuum intense photon source, such as synchrotron

radiation, is used allowing high resolution in excitation. In order to bring some light on these problems, we report the measurement of the ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$) and ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$) fluorescence excitation spectra (FES) from 750 Å to 450 Å with an improved resolution (1 and 0.2 Å) and signal-to-noise ratio. Since the $b^4\Sigma_g^-$ O_2^+ state is known (26,27) to be predissociated above $v' = 4$ the ($b \rightarrow a$) FES measures the partial photoionization cross section associated with the production of $b^4\Sigma_g^-$ ($v' \leq 4$), whereas the ($A \rightarrow X$) FES measures the $A^2\Pi_u$ partial photoionization cross section. In order to derive quantitative information on cross sections associated with non-fluorescing ionic states and associated branching ratios the total photoionization cross section measured with a different experimental set up, but with the same photon bandwidth is also reported here.

II. EXPERIMENTAL

Synchrotron radiation from ACO (28) Orsay's storage ring dispersed by a 1 m normal incidence Mc Pherson 225 monochromator equipped with a 2400 1/mm platinum-coated holographic grating, yields a maximum light flux of about 5.10^9 photons/Å/s around 700 Å at the exit slit of the monochromator. Since very little light is transmitted below 400 Å the contribution of higher-orders light in the range below 800 Å is negligible. A schematic diagram of the experimental set up is shown in figure 1. The monochromatic beam is focused by a toroidal mirror at the center of a fluorescence cell (4 cm in diameter). The pressure of oxygen gas in the cell is kept below 10^{-3} torr to prevent collisional quenching of the fluorescence. The light flux is continuously monitored by an RTC 150 AVP photomultiplier mounted behind a sodium salicylate coated window. Visible fluorescence is observed at right angle off the primary photon beam and is detected with an RTC XP 2020 photomultiplier mounted behind a quartz window and an appropriate optical filter. The O_2^+ ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$) emission spectrum in the 2500-5000 Å region and the O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$) emission in the 5000-8000 Å region are selected using two different optical filters. The transmission of these filters is shown in figure 2. One notices that both transmissions overlap slightly around 5000 Å ; this has been taken into account to correct the experimental data.

Using the same experimental chamber, the total photoionization cross section is measured with a time-of-flight mass

spectrometer described elsewhere (29) ; a 100 V extraction field is applied in the ionization region and the total ion signal is recorded without any mass selection but with no kinetic energy discrimination of fast fragment ions (29). The signals from the photomultipliers or the ion detector are fed into a pulse counting system and stored on a magnetic tape through a Tektronix 4051 minicomputer, which is also used to control the step_by-step rotation of the grating.

Gas sampleswere taken from commercially available cylinders with a purity better than 99.99 %.

III. RESULTS

The raw fluorescence excitation spectra show evidence of overlapping emissions. For example the (b → a) FES shows additional structures below the b (v=0) threshold and above the A (v=0) onset which implies a contribution of (A → X) emission to the (b → a) spectrum. This correction which amounts to 6 % at 650 Å has been subtracted from the raw FES data. As for the (b → a) FES, the raw (A → X) FES contained some contribution from (b → a) emission, which could not be determined directly. However, the data showed similar structures in both spectra in the region 600-682 Å and in particular a rise between 682 Å (b,v=0) and 650 Å. Assuming that the (A → X) fluorescence cross section was constant in that small region of energy, we subtracted a constant fraction of the (b → a) FES from the (A → X) raw FES. This correction amounts to 20 % at 584 Å.

We present two sets of corrected spectra obtained at a medium photon resolution (1 Å) and at high resolution (0.3 and 0.2 Å, i.e. 6 meV at 700 Å). The total photoionization cross section, the ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$) and the ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$) FES in the region from 500 Å to 740 Å obtained with a 1 Å photon bandwidth, are presented in figure 3. The (b → a) FES, measured with 0.2 Å photon bandwith, in the 580-682 Å region is shown on figure 4. The total photoionization spectrum and the (A → X) FES, measured with a 0.3 Å photon bandwidth, in the 730-680 Å region are presented in figure 5.

The (b → a) and (A → X) FES measured by Wu et al. (23) were obtained at a medium resolution, using dispersed synchrotron radiation but a different set of filters and photomultipliers. These authors also measured (23) the emission spectra and fluorescence cross sections at selected wavelengths, using an atomic line source. Peak positions, in their work, are similar to ours but significant differences are observed in both relative and absolute partial cross sections. In particular, our (A-X) FES differs markly from their data, in the threshold region, where most of the (A → X) emission lies in the visible and near UV (i.e. 3200-5000 Å) and is not detected by their solar blind photomultiplier (λ < 3000 Å). The agreement is closer with the dispersed fluorescence data, obtained without filters at selected wavelengths.

1. Partial photoionization cross sections

The (b → a) and (A → X) FES presented in figures 3, 4 and 5 will now be considered as b and A relative partial photoionization cross sections respectively. We know that the vibrational levels above v'=4 are rapidly predissociated into O^++O, and do not fluoresce.(26) However the contribution from b, $v' \geq 4$ levels to the total band measured in another experiment (31) does not exceed 10 %. We thus introduce only a small error when we assume that the (b→a) FES signal is proportional to the total $b^4\Sigma_g^-$ partial cross section. Consequently, we used the photoelectron spectroscopy results to put our data on an absolute scale. The b

partial cross section was normalized to the absolute value measured at 584.3Å by Samson et al. (16) : σ_b = 5.2 ± 0.2 Mb. These authors, however, did not resolve the A and a states but gave only the sum of the two partial cross sections : $\sigma_A + \sigma_a$ = 8.2Mb. We took advantage of the high resolution, 584.3 Å photoelectron spectrum of Edqvist et al. (5) to determine the branching ratios $(\sigma_A/(\sigma_A+\sigma_a))$ = 0.21 which yields σ_A = 1.0 ± 0.1 Mb. The same value is obtained using the σ_A/σ_b branching ratio. The $\sigma_A/(\sigma_A+\sigma_a)$ ratio departs markedly from 0.33 obtained on the basis of doublet and quartet multiplicities. Actually, Dixon (7) and later Langhoff (8) showed that ejection of a $1\pi_u$ electron resulted in the production of three $^2\Pi_u$ and one $^4\Pi_u$ states and that the A state oscillator strength represented only about 3 % of the total $[1\pi_u^{-1}]$ yielding $\sigma_A/(\sigma_A+\sigma_a)$ = 0.05. One notices that our value lies between 0.33 and 0.05.

There is a good agreement of our b cross section with Samson et al.'s (16) (black dots), over the whole spectral range. The agreement with Gustaffson (20) (open circles) is fair although his results are systemetically higher than ours for $\lambda < 580$ Å. This shows that the difference between the two methods FES and PES lies within experimental errors.

2. Total photoionization cross section.

The total photoionization cross section in figures 3a and 5 was only briefly discussed in ref. (25). It is normalized at 584.3 Å with Samson et al.'s (16) absolute measurements also obtained without mass discrimination. The agreement with both PES results (16, 20) is very good

over the whole spectral range. Below 18.733 eV, the first $O^+ + O$ dissociation limit, the data can be compared to the O_2^+ high-resolution photoionization yield measurements (2,9,32). All the structure observed by these authors is recognizable in the present spectra.

At high energy, the contribution of O^+ fragments is given by the O^+/O_2^+ ratio (i.e. 0.244 at 584.3 Å, ref.31) ; many of these fragments possess abundant kinetic energy (26) and are thus discriminated in conventional mass spectrometers. Great care must be taken in quantitative amplitude comparisons. Below 600 Å, the total photoionization cross section is almost equal to the absorption cross section (16) and can be compared to the data of Codling and Madden (33) and others (34,35).

3. Resonances

The spectra of figures 3, 4 and 5 are dominated by structures. Most of them have been assigned to autoionized Rydberg series, some of them have not been assigned yet and may possibly be due to shape resonances. We shall distinguish the following spectral regions, i) 450-600 Å, ii) 600-655 Å, iii) 655-682 Å, iv) 680-730 Å.

The 450-600 Å region

This region shows four Rydberg series superimposed upon a smoothly decaying continuum. These series were first observed in absorption by Codling and Madden (33). We now observe three

of them in both total and partial photoionization channels. These series have been assigned by Lindholm (36) to $^3\Sigma_u^-$ ($2\sigma_u \rightarrow ns\sigma_g$) and $^3\Sigma_u^-$ ($2\sigma_u \rightarrow nd\sigma_g$) series converging to v'=0 and 1 levels of O_2^+, $c^4\Sigma_u^-$. The fourth one $nd\sigma_g$ (v'=1) overlapping the $(n+1)s\sigma_g$ (v'=0) is barely discernible at present resolution. The series limits obtained from our results coïncide with those derived by Codling and Madden (33). They have been recently confirmed by threshold photoelectron spectroscopy (37) and differ slightly from those given by Edqvist et al. (5).

The lowest members of the $2\sigma_u \rightarrow ns\sigma_g$ series are very broad and intense. It is interesting to estimate how these resonances decay into the various ionization continua constructed on the bound O_2^+ levels such as $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$ $v' \leq 4$ and dissociative levels which we call D : $b^4\Sigma_g^-$ $v'>4$, $B^2\Sigma_g^-$ and others not yet identified which produce O^+ fragments. Since the ionization yield is equal to 1 within experimental errors (17b) the neutral dissociation channels are neglected here. These resonances show different profiles in the various channels, however a rough estimate of the branching ratios can be made by comparison of the amplitudes at two selected wavelengths i.e. 594.5 and 597.7 Å, the minimum and the maximum of the lowest resonance in the total photoionization cross section respectively. In table I, we present the amplitudes and the difference $\Delta = (\sigma_{594.5} - \sigma_{597.7})$ of the total, the b and A partial cross sections. Δ is positive when the resonance is peak-shaped, negative when window-shaped. By subtraction, one obtains the cross sections for the missing channels : X, a and D. In another independent experiment (31), the partial cross sections for bound states, $\sigma(O_2^+)$ and for the dissociative states,

$\sigma(O^+)$, were obtained. Combining these values with the present data, we obtain two independent ways for calculating the sum $\Delta_X + \Delta_a = 1 \pm 0.5$ Mb. Recently, Codling et al. (38) measured the $X^2\Pi_g$ partial cross section by PES in the region of the $3\sigma_g$ resonance, and found $\Delta_X = + 3$ Mb. It results $\Delta_a = - 2$ Mb. This negative value implies a window profile opposed to the peak shape observed in the $A^2\Pi_u$ cross section.

Comparing now the various decay channels, the $b^4\Sigma_g^-$, $v' \leq 4$ appears to be the dominant one : $|\Delta_b| = 6.4$ Mb and the $B^2\Sigma_g^-$ which has the same configuration is one order of magnitude smaller : $|\Delta_B| < 0.4$ Mb. These effects discussed in the following sections IV are very likely related to the properties of the spin orbitals in an open-shell molecule like O_2.

The 600-655 Å region

The Rydberg series converging to O_2^+, $B^2\Sigma_g^-$ are expected in the 600-655 Å region. This region has been studied in absorption and in total photoionization (2,9). The spectrum is dominated by only one electronic series with four vibrational components. We observe the same series in the high-resolution spectrum (figure 4). The assignments of ref.(9) are reported in figures 3a and 4, although the quantum defect $\delta = 0.72$ deduced from peak positions would lead to a different numbering of the principal quantum number, namely they should be decreased by one unit. In our high-resolution (b→a) PES, structures are well resolved up to $n = 9$. The

$n = 5$ levels are relatively sharp peaks, red-shaded, but with a very small amplitude. The $n \geq 6$ levels are even less intense. Actually, the spectrum is dominated by oscillations of the underlying continuum which are observed in both the medium and high-resolution spectra and cannot be assigned to a congestion of Rydberg states. This continuum is composed of structures regularly spaced by about 130 meV which is the $O_2^+ B^2\Sigma_g^-$ vibrational frequency. Since the oscillations have the same amplitudes in the total and b partial cross sections and are not observed in the A partial cross section, it appears that they belong mainly to the b continuum. This new resonance state is centered around 620 Å (20 eV) (0.3 eV below the $B^2\Sigma_g^-$ threshold) and the vibrational structure extends from 19.5 eV to 20.3 eV.

The 655-682 Å and the 682-730 Å regions

One expects to observe the Rydberg series converging to O_2^+, $b^4\Sigma_g^-$, $v'=0,1,2$ in the 655-730 Å region. Only the intense series tentatively assigned as $3\sigma_g \rightarrow np\ \sigma_u{}^3\ \Sigma_u^-$ (9) are observed in absorption and total photoionization spectroscopy (2,9). Below the b ($v=0$) threshold, there are three autoionization channels : O_2^+ X, A and a ; above 18.17 eV the b channel opens up.

The total photoionization cross section increases rapidly from 682 Å (b ($v'=0$) threshold) to 650 Å. One finds a similar rise in the b cross section but none in the A. b appears thus to be a dominant channel.

Considering the b cross section, one does not observe a sharp onset at the first threshold $v'=0$ as expected from the large

value of the $O_2\ X^3\Sigma_g^- \rightarrow O_2^+\ b^4\Sigma_g^-$ Franck-Condon factors observed in HeI, PES. This behavior is thus totally different from that observed in N_2O^+, $A^2\Sigma^+$ (25) or the N_2^+, $B^2\Sigma_u^+$ (40) cross sections which show a step function behavior with step heights proportional to the Franck-Condon factors. It appears that the partial cross section associated to each vibrational level is very small at threshold and rises rapidly to reach a maximum around 650 Å (19 eV). We then deal with a resonance in the b continuum peaked at 19 eV. One observes a decrease more pronounced in the b channel than in total ionization (640-650 Å). Since the other states, as mentioned above, do not contribute significantly to this resonance in the total cross section, this difference may be explained as follows : one only observes the radiative b ($v'<4$) levels by fluorescence while below 650 Å one produces also excited levels $v'\geq 4$ (41). In the threshold region 660-682 Å, one observes Rydberg states of low intensity superimposed on four oscillations ; these wide structures are spaced by around 140 meV which is the vibrational spacing of the b state. They may be part of the 19 eV resonance. The Rydberg states poorly resolved here have been obtained at high resolution (2,9). They belong to series $b^4\Sigma_g^-(v')\ n\ell\lambda$ which converge to vibrationally excited levels. The existence of these structures in the b ionization continuum implies vibrational autoionization. This is very surprising since these states can autoionize electronically to A, a and X, which is expected to be a much faster process, and can only be explained by vibronic coupling via an intermediate electronic state (15), which has not been identified yet.

The 680-730 Å excitation region of the total photoionization spectrum is largely dominated by a large number of structures, some of which occur at the positions expected for the Rydberg series converging to $b^4\Sigma_g^-$ as seen on top of figure 5, but their intensities do not vary monotonically with principal quantum number and show a very irregular behavior. Many other structures, also observed by Dehmer and Chupka (9), do not correspond to known Rydberg states, especially the 698 and 712.5 Å peaks. They do not occur at the position of the A ion states and have not been assigned at the present time. However, our results show that the (A-X) spectrum reproduces more or less the shape of the total cross section. Comparing the amplitudes in both spectra, we calculate that 5 to 20 % of these resonances decay to the A state of O_2^+. It is clear that all these structures (Rydberg series and others) decay also to the other energetically allowed states (a and/or X). In fact, the 712.5 Å resonance has been shown to decay to the a state (22) and to the X state (17b). The 698 Å resonance, as well as some Rydberg states, decay to the X state (17b); no information of its decay to the a state is available.

IV. DISCUSSION

1. Autoionization

The total photoionization spectrum is dominated by electronic autoionization with very specific branching ratios from which quantitative information can be derived concerning the autoionization matrix elements. The bielectronic e^2/r_{12} Coulomb operator being totally symmetric couples discrete and continuum states of O_2 which have the same symmetry and spin (Λ, S, Σ). The optically accessible states from O_2 $^3\Sigma_g^-$ ground state are $^3\Sigma_u^-$ and $^3\Pi_u$. We assume that only $^3\Sigma_u^-$ states are present in the region considered here. These Rydberg states and the associated continua can thus be described with the following configurations: $(c^4\Sigma_u^- n\sigma_g)$, $(B^2\Sigma_g^- n\sigma_u)$, $(b^4\Sigma_g^- n\sigma_u)$ and $(B^2\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u)$, $(b^4\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u)$, $(A^2\Pi_u \varepsilon\pi_g)$, $(a^4\Pi_u \varepsilon\pi_g)$ and $(X^2\Pi_g \varepsilon\pi_u)$ respectively. In the determination of the matrix elements we will consider that the $1\pi_g^+$ $1\pi_g^-$ electrons of the outer shell remain coupled in $^3\Sigma_g^-$. The sum of the Slater determinants which describe the various $(O_2^+, \varepsilon\ell)$ continuum states has been given by Langhoff et al. (8,12). The Rydberg state and the corresponding continuum state (for example $c^4\Sigma_u^- n\sigma_g$ and $c^4\Sigma_u^- \varepsilon\sigma_g$) are described with similar determinants. In all cases, the autoionization amplitude $\Gamma(R)$ for fixed nuclei into one specific electronic ionization channel can be written as :

$$A = \alpha d + \beta e \qquad (4)$$

where α and β are weighting coefficients and d and e are the direct and exchange integrals :

$$d = \langle n_o \ell_o(1) n\ell(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| n_1 \ell_1(1) \varepsilon\ell'(2) \rangle$$

$$e = \langle n_o \ell_o(1) n\ell(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varepsilon\ell'(1) n_1 \ell_1(2) \rangle$$

where $n_o\ell_o$ and $n_1\ell_1$ are the quantum numbers of the inner electrons before and after autoionization. $n\ell$ and $\varepsilon\ell$ correspond to the Rydberg or continuum electron.

$c^4\Sigma_u^-$, $n\sigma_g$ Rydberg series

The matrix elements which describe the autoionization of the considered series into the $B^2\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$ and $b^4\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$ continua can be written with the following bielectronic Slater integrals :

$$d_1 = \langle 3\sigma_g(1) n\sigma_g(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 2\sigma_u(1) \varepsilon\sigma_u(2) \rangle$$

$$e_1 = \langle 3\sigma_g(1) n\sigma_g(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 2\sigma_u(2) \varepsilon\sigma_u(1) \rangle$$

The two continua which differ only by the spin of the final state of the ion yield different matrix elements (i.e. α and β coefficients in equation 1). One observes that the coupling term with the $B^2\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$ continuum matrix element contains no direct integral d_1 in contrast to the $b^4\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$ matrix element. The small amplitude ($|\Delta B| < 0.4$) of the resonance in the B channel relative to b ($|\Delta b| = 6.4$) (considering only the electronic part of the wave function, the branching ratios are given by the ratio of the squared electronic matrix elements of table 2) implies that $d_1 \geq e_1$.

This conclusion can be qualitatively understood if we write the Slater bi-electronic integrals as $\langle F(1)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|F(2)\rangle$. F(1) and F(2) are equal to $[2\sigma_u(1)3\sigma_g(1)]$, $[\varepsilon\sigma_u(2)n_g(2)]$ and $[\varepsilon\sigma_u(1)3\sigma_g(1)]$, $[2\sigma_u(2)n\sigma_g(2)]$ for the direct and exchange terms respectively.

The F_1 term in d_1 which involves the overlap of two inner orbitals is thus expected to be significantly greater than the F_1 term in e_1, whereas the F(2) terms which involves the overlap of the Rydberg orbital $n\sigma_g$ with $\varepsilon\sigma_u$ or $2\sigma_u$ should not be so different since they overlap significantly only within the core region.

The branching ratios into the $A^2\Pi_u$, $a^4\Pi_u$ and $X^2\Pi_g$ channels cannot be explained on the same basis because all the matrix elements involve both direct and exchange integrals with comparable α and β coefficients. However these matrix elements involve both σ and π orbitals for which the overlap is expected to be somewhat smaller than for σ orbitals only.

Finally, in discussing autoionization, the dependence of the coupling terms $A = \alpha d + \beta e$ with energy is usually omitted. This approximation justified when the continuum wave function varies only slowly with electron energy may introduce significant errors when this is not the case as illustrated by the $(3\sigma_g^{-1})\varepsilon\sigma_u$ continua. The maximum observed in the b partial cross section above threshold and interpreted as a maximum of the $|\langle 3\sigma_g|z|\varepsilon\sigma_u\rangle|^2$ dipole transition moment may thus result from a localization of the $\varepsilon\sigma_u$ wave function near the core for that electron energy (shape resonance).

The unusually large width (i.e. 140 meV) of the $c^4\Sigma_u^-$ $3s\sigma_g$ v'=0 and v'=1 resonances at 20.9 eV compared to the higher terms may thus be explained by the large amplitude of the $2\sigma_u$ continuum wave function in the core region.

$B^2\Sigma_g^-$ $n\sigma_u$ Rydberg series

Autoionization of these series is energetically possible to b, a, A and X final states of the ion. When one considers the matrix elements with the $b^4\Sigma_g^-$ $\varepsilon\sigma_u$ continuum one observes that the coupling d_2 direct integral vanishes after integration over the spin functions. One remains with only the exchange integral e_2 :

$$e_2 = \langle 3\sigma_g(1) n\sigma_u(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 3\sigma_g(2) \varepsilon\sigma_u(1) \rangle$$

assuming that $d'_2 = \langle 1\pi_g(1)\, n\sigma_u(2) \frac{1}{r_{12}} 1\pi_g(1) \varepsilon\sigma_u(2) \rangle$

and $e'_2 = \langle 1\pi_g(1)\, n\sigma_u(2) \frac{1}{r_{12}} 1\pi_g(2) \varepsilon\sigma_u(1) \rangle$ are negligible.

e_2 involves only three different orbitals instead of four and this might very likely significantly increase the overlap between the two orbitals and explain the preferential branching ratio into $b^4\Sigma_g^-$ $\varepsilon\sigma_u$ over all other channels. In the present case the initial configuration being $3\sigma_g(1) n\sigma_u(2)$ ($B^2\Sigma_g^-$ core) the final is $3\sigma_g(2)$ $\varepsilon\sigma_u(1)$ ($b^4\Sigma_g^-$ core). This autoionization process which is merely an exchange of electrons within the same orbital (here $3\sigma_g$), is known to be very strong for the atoms (see for example autoionization of rare gas atoms between the two thresholds of the doublet separation).

The $B^2\Sigma_g^-$ $n\sigma_u$ Rydberg series which for n=5 appears as small structures superimposed upon a broad resonance around 650 Å merges into broad oscillations between 640 and 620 Å (n = 6,7,8)

The spacing between the undulations is close to 130 meV, the fundamental vibrational frequency of $O_2^+ B^2\Sigma_g^-$. The weakness of the Rydberg series compared to the strength of the underlying undulations (resonances) as well as the preferential autoionization into the b continuum suggest a local potential model where a $b^4\Sigma_g^-$ potential barrier would support both a bound state and a Rydberg series of the same symmetry $b^4\Sigma_g^- \sigma_u$, $^3\Sigma_u^-$. The bound state localised near the ion core would gather most of the oscillator strength and the undulations would thus correspond to vibrational levels. The same type of matrix elements will govern its autoionization. In that case e_2 would be still greater because of the localised character of the $n\sigma_u$ orbital. An alternative cause for perturbations of Rydberg series in molecules is the vibronic interaction between the Rydberg electron and the vibrating ion core which might be important when the energy separation between two consecutive Rydberg equals the core vibrational frequency (42) faciliting the energy exchange between electron and nuclei. This coincidence occurs for $7 < n < 9$ but does not explain the oscillations already observed for $n = 6$.

$b^4\Sigma_g^- n\sigma_u$ Rydberg series

The Rydberg states located above the $b^4\Sigma_g^-$ (v=0) threshold are identified with a series converging to b (v=1,2 and 3). They decay to the same electronic continuum but with different vibrational state. This shows that vibrational autoionization is present. This situation reminds recent Multi-Channel Quantum Defect calculations for N_2^+ (15) where the presence of

electronic autoionization of another state enhances the autoionization towards the same channel of specific Rydberg levels which are directly coupled to that channel only by vibrational autoionization. In addition, one notices that the ionization yield is significantly less than unity (17b). Fast dissociation processes may play a rôle in enhancement of vibronic coupling (15c)

The Rydberg states located below b (v=0) decay to the three energetically allowed states A, a and X. Their intensity is strongly perturbed, possibly because of the presence of many unassigned resonances; these structures seem to be present in the spectra of other molecules (43) but have not been predicted theoretically. One can only say that they decay to all A, a, X final states. They are non-Rydberg but cannot be described as shape resonances in the X, a or A continua either. They may be $b^4\Sigma_g^-\ \sigma_u$ bound states analogous to the $B^2\Sigma_g^-\ \sigma_u^*$ resonance discussed above or doubly-excited states.

2. Continuum

Our results have shown a good agreement with PES data (17b,20) for the b partial cross section, beyond 20 eV. In this region, the cross section decreases monotonically as expected for direct ionization. However, in the first two eV above threshold our results show that the b continuum supports a resonance located around 19 eV (0.8 eV above threshold) which may extend from 18.18 to 19.5 eV, the high resolution data ruling out the possibility of confusion with a congestion of Rydberg states.

We propose to assign this structure to a $3\sigma_g$ $\varepsilon\sigma_u$ shape resonance. This structure as well as the oscillations observed at slightly higher energy were not observed by Gustafsson et al. whose PES technique lacks the required resolution. The maximum observed by Gustafsson et al. at 20 eV coincides with the region of $B^2\Sigma_g^-$ σ_u resonance and may thus be wrongly assigned to the shape resonance.

This 19 eV resonance has very special characteristics. Firstly, its width estimated as 0.5 eV is exceptionally narrow for a shape resonance. Secondly this resonance supports a vibrational structure which almost coincides with the $b^4\Sigma_g^-$ vibrational levels, suggesting that the lifetime of the shape resonance is of the same order as the core vibrational period. This structure disappears near the maximum ; this may possibly be explained by a fast predissociation of the ion core above v'=4, whose predissociation rate of the order of $\Gamma \sim 2.10^9$ sec^{-1} could be increased by several orders of magnitude to $\Gamma > 10^{12}$ sec^{-1} by the presence of the anti-bonding σ_u^* electron trapped in the resonance potential.

Since the shape resonance appears some 0.8 eV above threshold in the $b^4\Sigma_g^-$ $\varepsilon\sigma_u$ continuum one expects to observe a lowering of the resonance energy in the $B^2\Sigma_g^-$ $\varepsilon\sigma_u$ continuum channel. $O_2^+ B^2\Sigma_g^-$ has a slightly greater internuclear equilibrium distance than $b^4\Sigma_g^-$. A somewhat similar situation has been pointed out for $3\sigma_g$ $\varepsilon\sigma_u$ resonances in N_2 and CO by Dittman et al. (11) and for O_2 by Raseev et al. (13). It appears thus natural to observe this resonance in the discrete part of the spectrum and this is a further justification of the bound state $B^2\Sigma_g^-$ σ_u assignment for the undulations observed around 20 eV.

Actually, besides a broad maximum, no structure similar to the 19 eV resonance is observed in the $B^2\Sigma_g^-$ partial photoionization cross section (41). The recent results of several "one-electron" theories predict the existence of a strong σ_u resonance in the $3\sigma_g^{-1}$ partial cross sections and none in the $1\pi_u^{-1}$ cross sections. Langhoff et al. (8,12) using the moment theory, Wallace (10) and Dittman et al. (11) using the Xα Multiple Scattering Model and Raseev et al. (13) using the one-center static exchange approximation agree to locate this σ_u resonance about 3 eV above threshold, for both the b and B continua, the resonance position being slightly closer to threshold by 0.4 eV for the B continuum (11, 13). Although the present data confirm the existence of a shape resonance, there is a major discrepancy on the resonance energy calculated to be 3 eV instead of 0.8 eV above $b^4\Sigma_g^-$ threshold and 2.3 eV above instead of - 0.3 eV below $B^2\Sigma_g^-$. Our partitioning between continuum and autoionizing structures is also contradictory with an alternative interpretation of structures from 18 to 20 eV in the b cross section suggested by Raseev et al. (13, 40) i.e. a very efficient interaction between the Rydberg series converging to B with the b continuum including the shape resonance. Although this interpretation must be considered on a quantitative basis we favor at the present time the partitioning between the continuum and autoionizing structures as presented in this work.

One can notice that these theories, successful for understanding shape resonances in closed-shell systems such as N_2 (41-46), have not given quantitative answers for O_2. This is not so surprising since for open-shell atoms, even refined theories (47,48) are not able to give a correct description of photoionization processes near threshold because of the overwhelming importance of polarizability and electron correlation comparing to closed-shell species.

V. CONCLUSION

Accurate photoionization branching ratios into final states of a molecular ion, O_2^+ have been measured as a continuous function of energy in particular in the critical threshold regions.

Photoionization of a $3\sigma_g$ electron results in very narrow resonances which appear in the continuum part of the spectrum in the case of $b^4\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$, $^3\Sigma_u^-$ shape resonance and in the discrete part of the spectrum in the case of $B^2\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$, $^3\Sigma_u^-$. These resonances (quasi-bound states) interact strongly with the Rydberg series of the same symmetries. It appears that the localized character of the $\varepsilon\sigma_u$ continuum functions associated with $3\sigma_g$ electron photoionization in O_2 governs the major features of the spectrum for both one and two-electron processes beyond the $b^4\Sigma_g^-$ threshold : large $3\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$ cross section, strong autoionization into b and B $\varepsilon\sigma_u$ continua and shape resonances.

We have seen that a detailed measurement of threshold effects was possible. This is of importance in such an open-shell system where the shape resonance is much closer to threshold as opposed to closed-shell systems (N_2 or CO) where the similar resonance occurs for larger values of electron energy i.e. $\mathcal{E} \sim 10$ eV. This dramatic difference may raise the question of the validity of one-electron theories which have been otherwise successful for many closed-shell systems.

Acknowledgments

We thank Professor D.Dill, Dr. Lefèvre-Brion, Dr G.Raseev for illuminating discussions. We are indebted to Professor Durup for comments and careful reading of the manuscript. We are grateful to the LURE and to Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire staffs who made this experiment possible.

REFERENCES

(1) J.A.R.SAMSON, Phys.Rep. (Phys.Lett.C) 28, 303 (1976) and ref. therein

(2) J.BERKOWITZ, Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopies (1979)

(3) Molecular ion studies : special issue of J.Chimie Physique (1980) S.LEACH ed.

(4) J.L.DEHMER and D.DILL, Proc.of the XI ICPEAC, Kyoto, 1979, ed. by N.ODA and K.TAKAYANAGI (North Holland , Amsterdam, 1979) p.195

(5) O.EDQVIST, E.LINDHOLM, L.E.SELIN and L.ÅSBRINK, Physica Scripta 1, 25 (1970)

(6) J.L.GARDNER and J.A.R.SAMSON, J.Chem.Phys. 62, 4460 (1975)

(7) R.B.DIXON and S.E.HULL, Chem.Phys.Lett. 3, 367 (1969)

(8) P.W.LANGHOFF, A.GERWER, C.ASARO and B.V.McKOY, Int.J.Quantum Chem. S13, 645 (1979)

(9) P.M.DEHMER and W.A.CHUPKA, J.Chem.Phys. 62, 4625 (1975) and references therein

(10) S.WALLACE, PhD Thesis (1980)

(11) P.M.DITTMAN, D.DILL and J.L.DEHMER, J.Chem.Phys. (submitted)

(12) A.GERWER, C.ASARO, B.V.McKOY and P.W.LANGHOFF, J.Chem.Phys. 72, 713 (1980)

(13) G.RASEEV, H.LEFEBVRE-BRION, H.LE ROUZO and A.L.ROCHE, J.Chem.Phys. to be published (1981)

(14) Ch.JUNGEN and D.DILL, J.Chem.Phys. 73, 3338 (1980)

(15) a) A.GIUSTI-SUZOR and H.LEFEBVRE-BRION, Chem.Phys.Letters 76, 132 (1980)

b) H. LEFEBVRE-BRION and A.GIUSTI-SUZOR, Abstracts workshop "Electron atom and molecule collisions" Bielefeld, May 1980, Plenum Press (to be published)

c) A. GIUSTI and C. JUNGEN Private Communication

(16) a) J.L.GARDNER and J.A.R.SAMSON, J.Elec.Spectrom.Relat. Phenom. 13, 7 (1978)

b) J.A.R.SAMSON, J.L.GARDNER and G.N.HADDAD, J.Electron. Spectrom.Relat.Phenom. 12, 281 (1977)

(17) a) P.R.WOODRUFF and G.V.MARR, Proc.Roy.Soc. A358, 87 (1977)

b) G.V.MARR and D.A.TAYLOR, private communication

c) R.M.HOLMES and G.V.MARR, J.Phys. B13, 945 (1980)

(18) J.B.WEST, Applied Optics 19, 4063 (1980) and ref. therein

(19) J.ELAND, J.Chem.Phys. 72, 253 (1980)

(20) T.GUSTAFSSON, Chem.Phys.Lett. 75, 505 (1980)

(21) C.E.BRION, K.H.TAN, M.J.VAN DER WIEL and Ph.E.VAN DER LEEUW, J.Elec.Spectrom. 17, 101 (1979)

(22) P.MORIN, I.NENNER, P.M.GUYON, O.DUTUIT and K.ITO, J.Chimie Phys. 77, 605 (1980)

(23) C.Y.R.WU, E.PHILLIPS, L.C.LEE and D.L.JUDGE, J.Chem.Phys. 71, 769 (1979)

(24) A.TABCHE-FOUHAILE, I.NENNER and P.M.GUYON, Proc. 4th EPS Conf.York, England, 1978.
A.TABCHE-FOUHAILE, I.NENNER, P.M.GUYON, P.MORIN, L.F.A. FERREIRA, K.ITO and K.KOLLMANN, Proc. of 27th annual Conf. on Mass.Spect.Allied Topics, 1979, Seattle Wa

(25) P.M.GUYON and I.NENNER, Applied Optics, 19, 4068 (1980)

(26) P.M.GUYON, T.BAER, L.F.A.FERREIRA, I.NENNER, A.TABCHE-FOUHAILE, R.BOTTER and T.R.GOVERS, J.Phys. B11, L141 (1978)

(27) J.MOSELEY and J.DURUP, J.Chimie Phys. 77, 673 (1980)

(28) P.M.GUYON, C.DEPAUTEX and G.MOREL, Rev.Sci.Instr. 47, 1347 (1976)

(29) T.BAER, P.M.GUYON, I.NENNER, A.TABCHE-FOUHAILE, R.BOTTER, L.F.A.FERREIRA and T.R.GOVERS, J.Chem.Phys. 70, 1585 (1979)

(30) I.NENNER, P.M.GUYON, T.BAER and T.R.GOVERS, J.Chem.Phys. 72, 6587 (1980)

(31) P.M.GUYON, J.MENTALL, I.NENNER, N.MOULIN and R.BOTTER, Advances in Mass Spectrometry, 7, 188 (1977)

(32) N.NAKAMURA, Y.MORIOKA, Y.IIDA, H.MASUKO, T.TAYAISHI, E.ISHIGURO and M.SASANUMA, Proc. of the 6th VUV Conf. Charlottesville, June 1980, USA

(33) K.CODLING and R.P.MADDEN, J.Chem.Phys. 42, 3935 (1965)

(34) L.C.LEE, R.W.CARLSON, D.L.JUDGE and M.OGAWA, J.Quant. Spectros.Radiation Trans. 13, 1023 (1973)

(35) W.S.WATSON, J.LANG and D.T.STEWART, Phys.Lett.A44, 293 (1973)

(36) E.LINDHOLM, Ark.Fys. 40, 117 (1969)

(37) L.F.A.FERREIRA, I.NENNER, P.MORIN and P.M.GUYON, to be published

(38) K.CODLING, A.C.PARR, D.L.EDERER, B.E.COLLE, R.STOCKBAUER and J.B.WEST, J.Phys.B. in press

(39) A. TABCHE-FOUHAILE, K. ITO, H. FRÖHLICH, P. MORIN, P.M. GUYON and I. NENNER, Proc. of the 6th VUV Conf. Charlottesville, June 1980, USA and to be published

(40) G. RASEEV, H. LE ROUZO, A. GIUSTI, A.L. ROCHE and H. LEFEBVRE-BRION, private communication

(41) P.MORIN, I.NENNER, K.ITO, L.F.FERREIRA, P.M.GUYON, Proceed. of XII ICPEAC, Gatlingburg 1981 and to be published.

(42) U.FANO, private communication

(43) For example, E.E.KOCH and B.F.SONNTAG, Synchrotron radiation C.KUNZ ed. (Springer, Berlin 1978) p.269

(44) J.W.DAVENPORT, Phys.Rev.Lett. 36, 945 (1976)

(45) J.L.DEHMER, D.DILL and S.WALLACE, Phys.Rev.Lett. 43, 1005 (1979)

(46) G.RASEEV, H.LE ROUZO and H.LEFEBVRE-BRION, J.Chem.Phys. 72, 5701 (1980)

(47) M.Ya.AMUSIA, Applied Optics, 19, 4042 (1980)

(48) A.STARACE, Applied Optics 19, 4051 (1980)

TABLE 1

Amplitude of the $3\sigma_g$, $v'=0$ resonance at two selected wavelengths

	method	$\sigma_{594.5}$	$\sigma_{597.7}$	$\Delta=\sigma_{594.5}-\sigma_{597.7}$ (Mb)
σ_{total}	MS[a] (this work)	22.3	28	-5.7 ± 0.1
$\sigma_{b,v'\leq 4}$	FES[b] (this work)	4.8	11.2	-6.4 ± 0.2
σ_A	FES (this work)	1.2	0.8	$+0.4 \pm 0.2$
$\sigma_{total}-(\sigma_{b,v'\leq 4}+\sigma_A)$ $=\sigma_X+\sigma_a+\sigma_D(O^+)$		16.3	16	$+0.3 \pm 0.5$
σ_{O^+} $[\sigma_D]$	MS[a] ref. (31)	2.4	2.8	-0.4 ± 0.2
$\sigma_{O_2^+}$ $[\sigma_X+\sigma_a+\sigma_A+\sigma_{b,v'\leq 4}]$	MS[a] ref. (31)	18.4	22.9	-4.5 ± 0.1
$\sigma_a+\sigma_X$	calculated from above	12.4	11	-1 ± 0.5
σ_X	PES[c] ref. (38)	9.8	6.8	$+3 \pm 0.5$

a : Mass spectrometry

b : Fluorescence excitation spectroscopy

c : Photoelectron spectroscopy

TABLE 2

Autoionization amplitudes of selected Rydberg series into the $b^4\Sigma_g^-$ and $B^2\Sigma_g^-$ continua

Rydberg series \ Continuum	$B^2\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$	$b^4\Sigma_g^- \varepsilon\sigma_u$
$c^4\Sigma_u^- n\sigma_g$	$-\frac{2\sqrt{2}\, e_1}{3}$	d_1
$B^2\Sigma_g^- n\sigma_u$	–	$-\frac{2\sqrt{2}\, e_2}{3}$

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Schematic diagram of the apparatus in the horizontal plane

Figure 2 : Transmission of the filters used for selecting the b → a and A → X emissions of O_2^+

Figure 3 : a) O_2^+ total photoionization cross section
b) O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$) fluorescence excitation spectrum
c) O_2^+ ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$) fluorescence excitation spectrum
full circles : ref. 16
open circles : ref. 20

Figure 4 : O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$) fluorescence excitation spectrum measured with 0.2 Å photon bandwidth in the 680-580 Å wavelength range
full circles : ref. 16
open circles : ref. 20

Figure 5 : O_2^+ ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$) fluorescence excitation spectrum measured with 0.3 Å photon bandwidth in the 730-680 Å wavelength range.

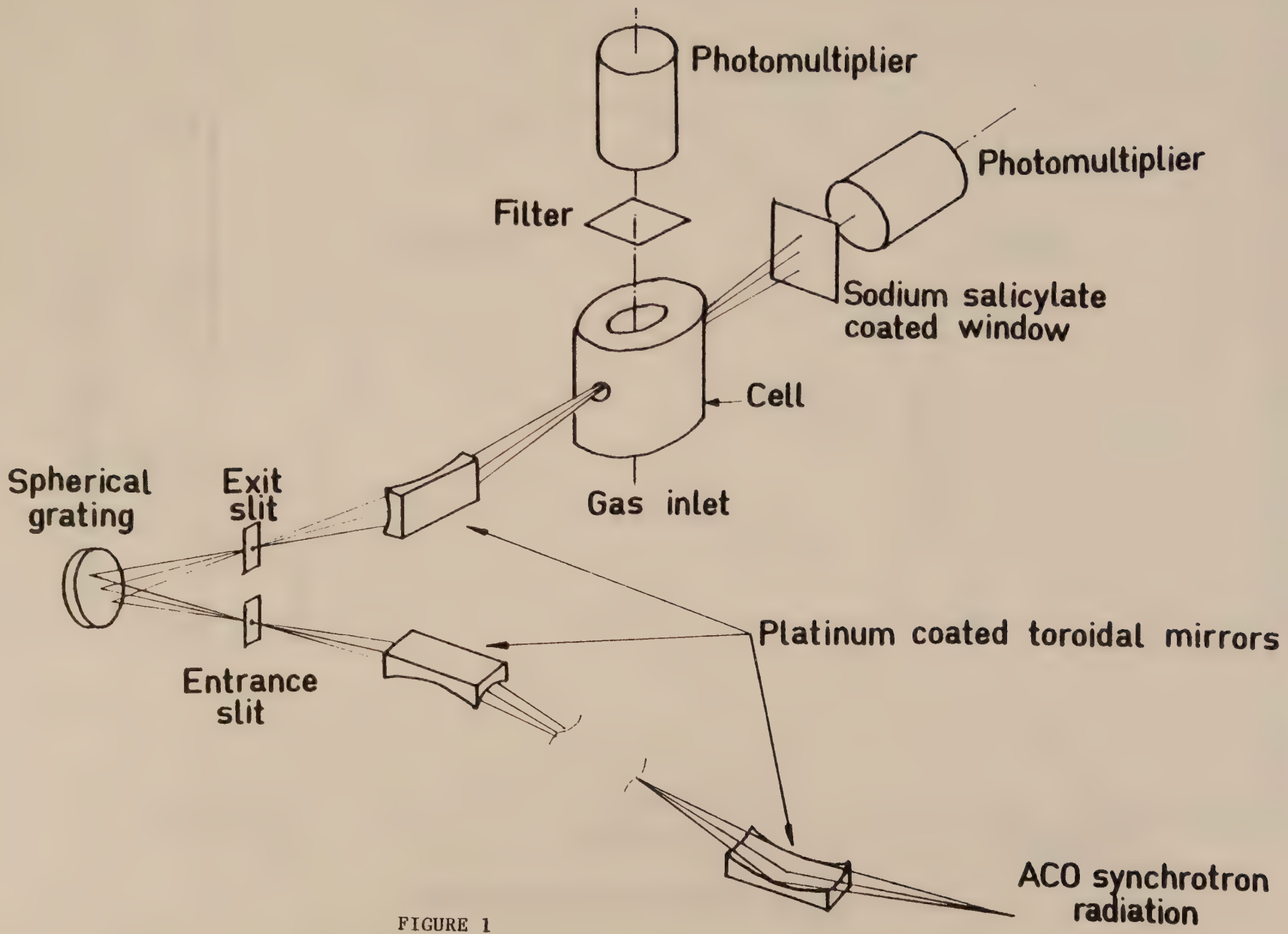

Photomultiplier
Photomultiplier
Filter
Sodium salicylate
coated window
Cell
Gas inlet
Spherical
grating
Exit
slit
Platinum coated toroidal mirrors
Entrance
slit
ACO synchrotron
radiation

FIGURE 1

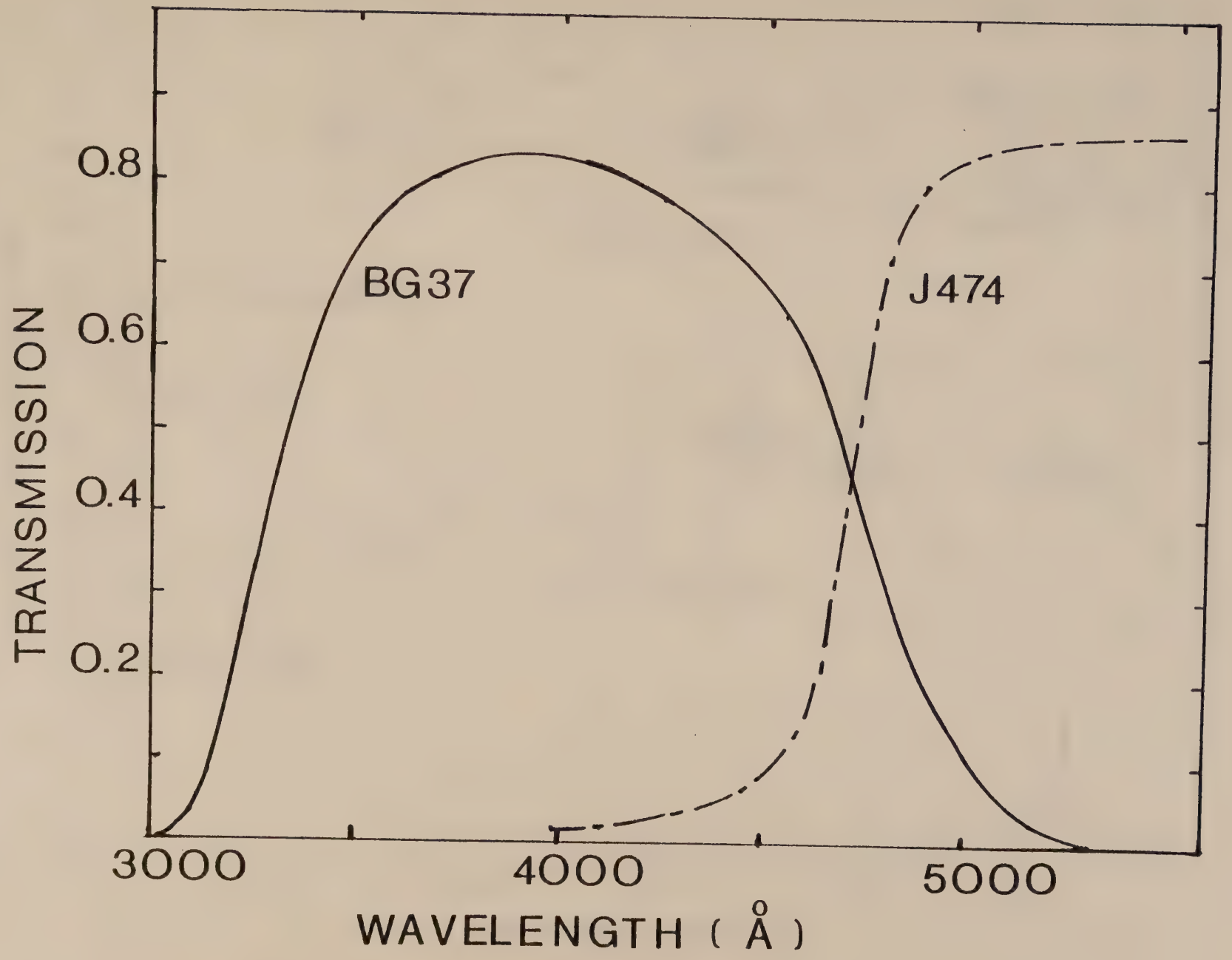

TRANSMISSION
0.8
0.6
0.4
0.2
BG37
J474
3000
4000
5000
WAVELENGTH (Å)

FIGURE 2

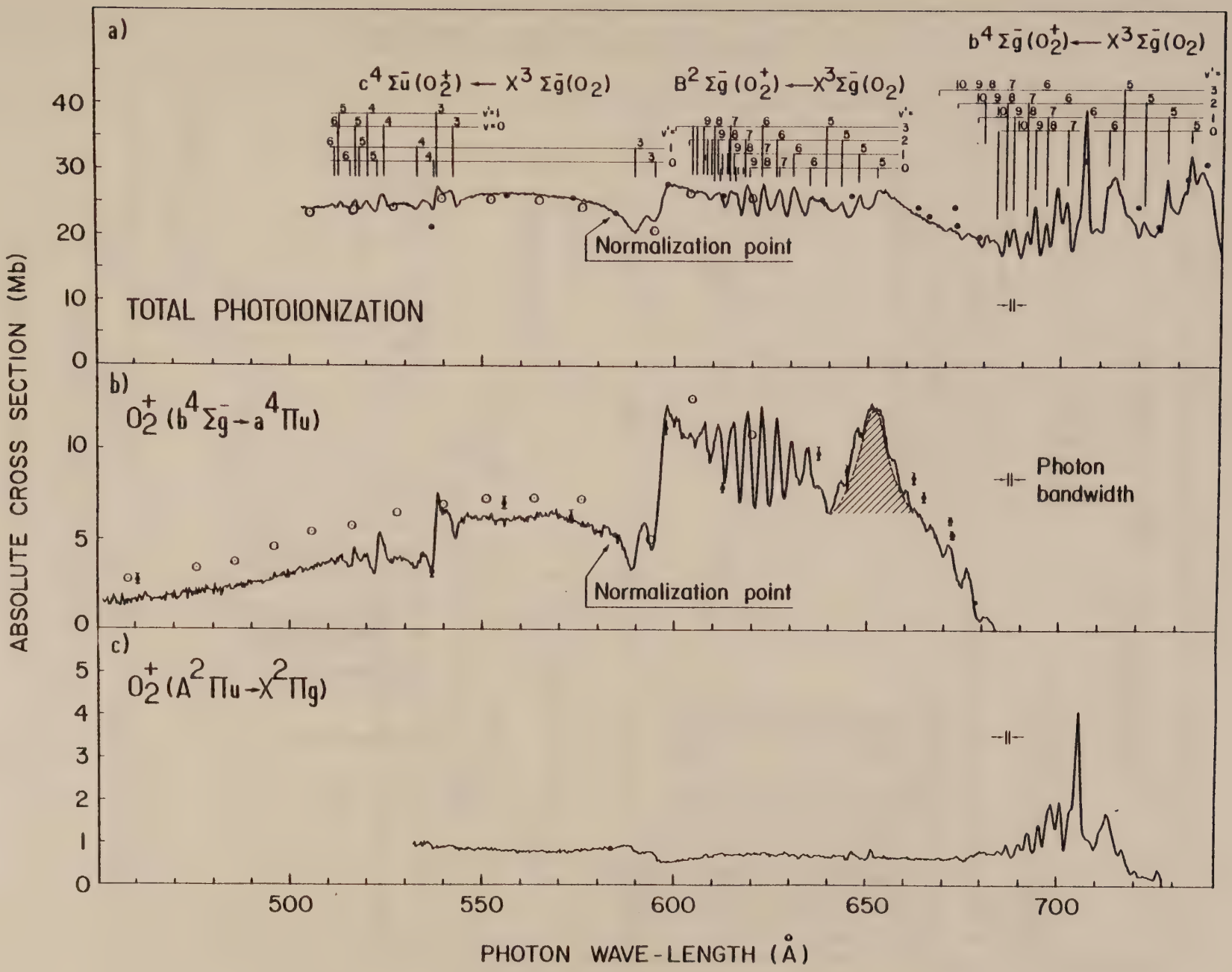

a)
$c^4\Sigma\bar{u}(O_2^+) \leftarrow X^3\Sigma\bar{g}(O_2)$
$B^2\Sigma\bar{g}(O_2^+) \leftarrow X^3\Sigma\bar{g}(O_2)$
$b^4\Sigma\bar{g}(O_2^+) \leftarrow X^3\Sigma\bar{g}(O_2)$
Normalization point
TOTAL PHOTOIONIZATION
b)
$O_2^+(b^4\Sigma\bar{g} \rightarrow a^4\Pi u)$
Photon bandwidth
Normalization point
c)
$O_2^+(A^2\Pi u \rightarrow X^2\Pi g)$
ABSOLUTE CROSS SECTION (Mb)
PHOTON WAVE-LENGTH (Å)

FIGURE 3

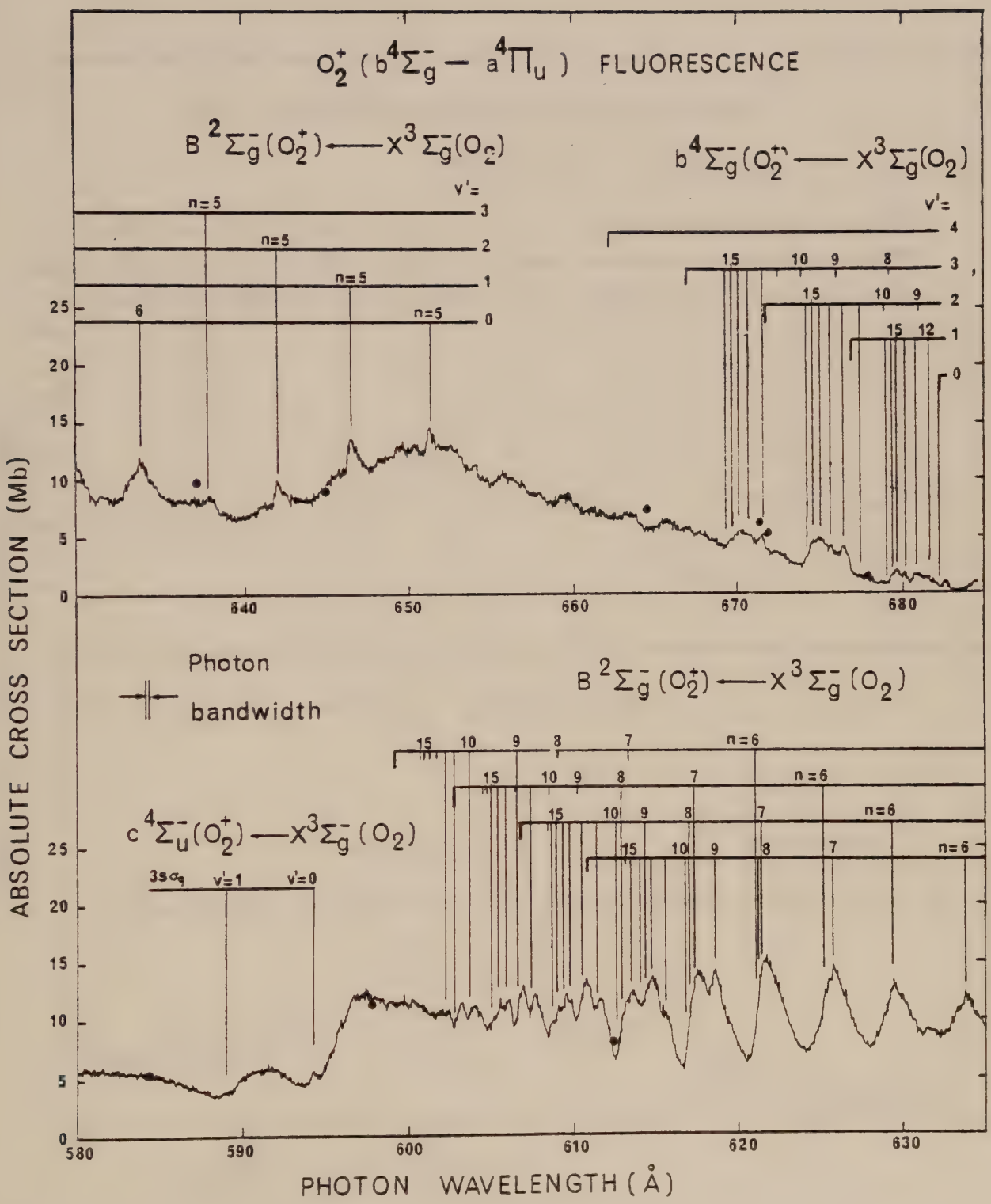

O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$) FLUORESCENCE
$B^2\Sigma_g^-(O_2^+) \longleftarrow X^3\Sigma_g^-(O_2)$
$b^4\Sigma_g^-(O_2^+) \longleftarrow X^3\Sigma_g^-(O_2)$
v'=
n=5
6
15 10 9 8
15 10 9
15 12
Photon bandwidth
$c^4\Sigma_u^-(O_2^+) \longleftarrow X^3\Sigma_g^-(O_2)$
$3s\sigma_g$ v'=1 v'=0
n=6
15 10 9 8 7
ABSOLUTE CROSS SECTION (Mb)
PHOTON WAVELENGTH (Å)

FIGURE 4

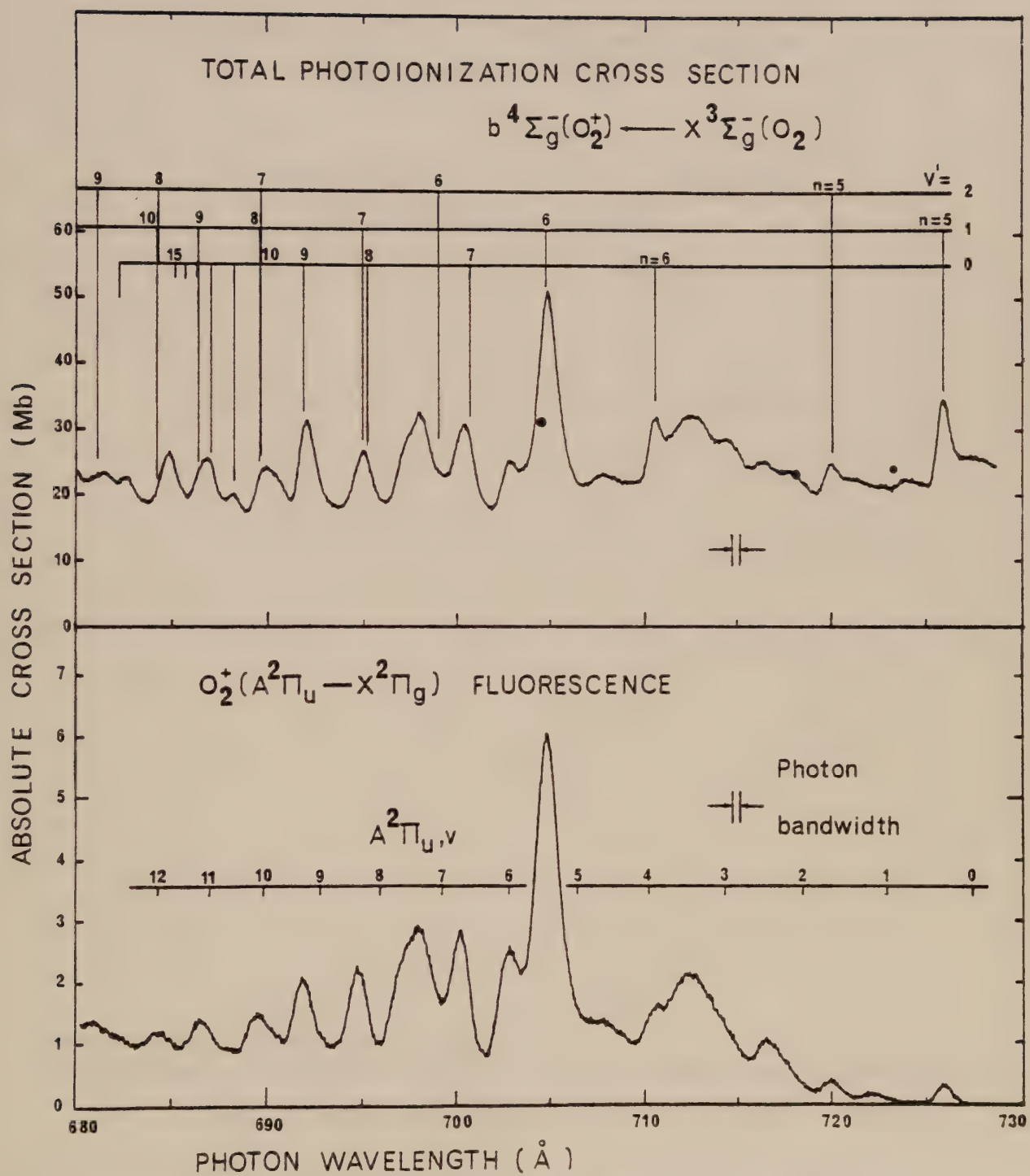

TOTAL PHOTOIONIZATION CROSS SECTION
$b\,^4\Sigma_g^-(O_2^+) \longrightarrow X\,^3\Sigma_g^-(O_2)$
V'=
n=5
n=6
$O_2^+(A^2\Pi_u - X^2\Pi_g)$ FLUORESCENCE
$A^2\Pi_u, v$
Photon
bandwidth
ABSOLUTE CROSS SECTION (Mb)
PHOTON WAVELENGTH (Å)

FIGURE 5

C H A P I T R E III

$N_2^+(A \rightarrow X)$ AND $N_2^+(B \rightarrow X)$ FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRA BY PHOTON IMPACT

A. Tabché-Fouhailé[a)], K. Ito[a)], H. Fröhlich[b)], P.M. Guyon[b)] and I. Nenner[a)]

L. U. R. E.

Bâtiment 209c, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay

---

a) Département de physico-chimie, Service de Photophysique et Photochimie, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. 2, 91190 Gif sur Yvette.

b) Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bâtiment 351, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.

ABSTRACT

$N_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ fluorescence excitation spectra were measured using synchrotron radiation from threshold to 38 eV. Rydberg series converging to N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$ and $C^2\Sigma_u^+$ are seen to autoionize mainly into the $A^2\Pi_u$ continuum. For series converging to $B^2\Sigma_u^+(v = 1)$, vibrational autoionization observed into the B(v = 0) continuum is shown to compete efficiently with electronic autoionization. A non zero B→ X fluorescence excitation cross section is observed at threshold. Above 20 eV, a number of unidentified resonances are shown to be coupled to both the A and B continua.

1. INTRODUCTION

Fluorescence excitation spectroscopy (FES) mainly developped by Lee, Judge and al[1-4] has been shown to provide useful information on partial photoionization cross sections. This technique coupled with the high flux of the synchrotron radiation continuum has been applied to the study of oxygen molecular photoionization [5]. The high resolution in excitation, achievable because of the large sensitivity of the method allowed the observation of fine autoionization structures which could be separated from continuum contribution. This detailed partitioning is necessary to test the validity of available theories[6-9] which only account for one electron processes (continuum) and to compare with models accounting for autoionization[10-11].

Photoionization of N_2 has been extensively studied both experimentally and theoretically but only scarce information has been reported on autoionization processes[12-18]. Samson and al.[19] using atomic emission lines in a broad energy range determined the gross features of $X^2\Sigma_g$, $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ partial cross-sections by photoelectron spectroscopy. With the same technique but using synchrotron radiation, Woodruff and Marr[20] and Plummer and al[21] were able to observe autoionizing structures in A and X partial cross-sections, however these spectra suffer from a large scatter of experimental data points. The (B→ X) fluorescence excitation spectrum was previously observed by Hoffman et al[22] and more recently by Lee [4] using synchrotron radiation but at medium resolution. The (A→ X) emission occurs essentially in the infra-red region and its fluorescence excitation spectrum has not been previously reported.

The aim of the present work is to present, after a preliminary report[23], N_2^+ $A^2\Pi_u$ and $B^2\Sigma_u^+$ partial cross sections by FES in the whole energy range from threshold to 38 eV.

2. EXPERIMENTAL

Synchrotron radiation from ACO Orsay's storage ring[24] is dispersed by a 1 meter normal incidence 225 Mc Pherson monochromator equipped with a 2400 ℓ/mm Jobin Yvon holographic grating. This grating yields a usable photon flux in the 300 - 1200 Å region as seen in figure 1, with a maximum of 5×10^9 ph/Å/sec at 600 Å. The monochromatic light is refocussed by a toroidal mirror at the center of a differentially pumped fluorescence cell. A schematic diagram of the apparatus, except the cell is given in ref. 5. As seen from fig. 2 the incident flux is measured with a RTC 150 AVP photomultiplier mounted behind a sodium salicylate coated window. Fluorescence is observed at right angle from the incident beam, through two MgF_2 windows. On one side, an RTC XP 2020 photomultiplier mounted directly behind the window detects the (B-X) emission or first N_2^+ negative system around 3900 Å, with a large solid angle of 1.9 steradians. On the opposite side, a plastic light pipe guides the emitted photons through a low energy pass optical filter ($\lambda > 6000$ Å), to a cooled RCA 31 034 red sensitive photomultiplier. The collection solid angle is about the same in both cases. The photomultiplier efficiency, as given by manufacturers is shown in figure 3. The high-energy cutoff of the filter used for detection of A-X emission is also shown in the figure. One observes an excellent separation of the two emission regions. The photomultiplier signals are fed into conventional pulse counting system and stored in a Tektronix 4051 minicomputer.

N_2 gas with a 99.9 % purity is introduced in the cell via a Granville Phillips needle valve. During the experiment, pressure is maintained below 5×10^{-3} Torr inside the cell and about 10^{-5} outside. In these conditions, the absorption is kept below 10 % within the cell, and collisional quenching of the fluorescence may be negligible.

(A → X) and (B → X) FES are measured simultaneously while the photon wavelength is scanned.

The intensity calibration is delicate : the (B-X) emission spectrum, which consists essentially in the (0-0) band around 3914 Å is detected with maximum sensitivity by the XP 2020 photomultiplier. The detection efficiency being

assumed to be independent of excitation energy, the measured signal is then proportional to the N_2 $B^2\Sigma_u^+$ partial photoionization cross section. The relative partial cross section is put on an absolute scale using Samson and al. PES data[19] obtained at 584.3 Å and 660.3 Å.

The situation is more complex for the (A→X) FES, since emission from N_2^+, A spreads over a large spectral region and occurs mainly in the infra red[25]. A fraction of this emission, occuring from low vibrational A states at wavelengths longer than 8600 Å, is not detected by the photomultiplier. In addition the overall detection efficiency depends strongly on the upper A state vibrational population. This population is expected to be different for a direct ionization mechanism and for autoionization. We have then normalized the (A-X) FES in a smooth region free from autoionization at 660.3 Å to the partial photoionization cross-section measured by Samson and al.[19]. However, the height of autoionized lines does not reproduce the actual cross section since the population of A state vibrational levels is produced upon autoionization is different from that obtained upon direct ionization, namely a larger proportion of vibrational levels $v' \geqslant 2$ is produced resulting in higher fluorescence detection efficiency. The intensities of autoionized lines has thus to be multiplied by a factor f :

$$f = \frac{\sum_{v'=0}^{v'max} (F^d_{0,v'})^2 (F^d_{v',v''})^2 \nu^3(v',v'')T(\nu)}{\sum_{v'=0}^{v'max} (F^a_{0,v'})^2 (F^a_{v',v''})^2 \nu^3(v',v'')T(\nu)}$$

where $F^d_{0,v'}$ and $F^a_{0,v'}$ are the Franck-Condon factors for direct ionization $\{N_2\ X^1\Sigma_g^+(v''=0) \rightarrow N_2^+\ A^2\Pi_u(v')\}$ and autoionization $\{N_2^*\ B^2\Sigma_u^+(v)ns\sigma_g \rightarrow N_2^+ A^2\Pi_u(v')+e^-\}$ assuming that the vibrational wavefunction for autoionizing Rydberg states converging to $N_2^+(v'=0)$ is the same as that of the ion limit of the series. $F^a_{v',v''}$ and $F^d_{v',v''}$ are the Franck-Condon factors for N_2^+ (A X) fluorescence, ν is the transition frequency and $T(\nu)$ the fluorescence transmission efficiency taken from Fig. 2. For $v' < 2$, we take $T(\nu) = 0$. Using the known spectroscopic constants[26] we calculate f = 0.6.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The (A→ X) and (B→ X) fluorescence excitation spectra obtained at 0.5 Å (∿ 12 meV) in the 17 - 19 eV region are shown in figure 4. The spectra in the 18 - 38 eV region which present less structure are presented in Fig. 5 and 6. They have been obtained at lower resolution i.e. 2 Å bandwidth.

3.1 - The 17-19 eV excitation region

a) Autoionizing structures

The (A → X) fluorescence excitation spectrum is dominated by intense autoionizing lines superimposed on a rather smooth continuum. These series first discovered in absorption by Hopfield[27] have been observed at high resolution by Ogawa and Tanaka[28], Gurtler et al.[15] and in total photoionization cross section by Chupka and Berkowitz[13]. They are $2\sigma_u \rightarrow ns\,\sigma_g$ and $2\sigma_u \rightarrow nd\,\sigma_g$ transitions yielding the Rydberg series converging to $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$.

We present in table 1 the analysis of this series as observed in the (A → X) fluorescence excitation spectrum i. e., the peak energy and the width for each member. The Γ values were obtained after deconvolution of the experimental bandwidth W, using the photon bandwidth ΔE in the approximated formula :

$$\Gamma_n^2 = W^2 - \Delta E^2.$$

Our Γ results are comparable with the absorption results of Gurtler et al.[15] for the 5d σ_g and 6s σ_g lines. The product $n^{*3}.\,\Gamma_n/2R = \overline{\Gamma}$ which measures the interaction with the A continuum in atomic units does not vary significantly with n as expected from quantum theory, when one considers experimental uncertainties. We have estimated an average value $\overline{\Gamma} = 0.08 \pm 0.02$.

The (A → X) fluorescence excitation spectrum shows a striking step down at the convergence limit $B^2\Sigma_u^+(v'=0)$ where the (B → X) fluorescence excitation spectrum rises sharply. This behavior contrasts with steps up sometimes observed at ionization thresholds in total

photoionization cross section measurements, phenomenom recently analysed by Eland [16]. Qualitatively, it can be described in the following way.

Below the limit B(v'=0) the (A → X) fluorescence excitation spectrum is simply proportional to σ(A), the direct ionization cross section. Below this limit, the σ(A) continuum is modified by the Rydberg series converging to B(v'=o) which autoionize partly into the A continuum and bring some admixture from the B ionization channel into A. Close to the limit, individual lines are not resolved any more and it results an apparent continuum. Although current theories of photoionization do not yield simple analytical formulas for the analysis of partial photoionization cross sections including autoionization, quantitative information on the series interactions and autoionization branching ratios can be inferred using Fano's formalism[10].

Let us consider a single Rydberg series R_B converging to the ionization limit B and interacting with only one continuum A. Each line should show a Fano profile with the same maximum amplitude and a decreasing width :

$$\sigma_n^{max} = \sigma_A (q^2 + 1) \qquad (1)$$

$$\Gamma_n = \frac{2R}{n^{*3}} \bar{\Gamma} \qquad (2)$$

where $\bar{\Gamma}$ is the reduced interaction width in atomic units. When the lines are not resolved within the actual experimental bandwidth, the peak heights observed in experimental spectra are decreasing.

The measured cross section (i.e. apparent continuum) given by an integration over the line profiles yields:

$$\sigma_n^{cont} = \left(\frac{\pi}{2} q^2 \bar{\Gamma} + 1 \right) \sigma_A \qquad (3)$$

The cross section is constant and independent of n. This formula derived by Comes and Salser[29] after reanalysis of Fano and Cooper[10] formulation gives a correct value of the cross section at the ionization limit. These formulas can be simplified if we replace the profile index q by its expression

$$q = \frac{D_n}{\pi V_n D_A} \qquad (4)$$

where D_n and D_A are the dipole transition matrix elements and V_n the discrete continuum state interaction matrix element.

The D_n matrix element for transition to the discrete part of the spectrum is related to D_B for transition to the continuum by a normalization factor :

$$| D_n | = \left(\frac{2R}{n^{*3}}\right)^{\frac{1}{2}} | D_B | \qquad (5)$$

Since $\sigma_A = D_A^2$, $\sigma_B = D_B^2$ and $\Gamma_n = 2\pi |V|^2$ equation 4 and 2 yield

$$q = \frac{1}{\left(\frac{\pi}{2}\overline{\Gamma}\right)^{1/2}} \frac{|D_B|}{|D_A|} \qquad (6)$$

Finally equations 1 and 3 write

$$(\sigma_n^{max} - \sigma_A) = \frac{2}{\pi\overline{\Gamma}} \sigma_B \qquad \text{Peak height} \qquad (7)$$

$$(\sigma_n^{cont} - \sigma_A) = \sigma_B \qquad \text{Pseudo continuum height} \qquad (8)$$

From experiment we have three independent pieces of information the peak height and width in the resolved part of the spectrum, and the step height above the extrapolated σ_A continuum (dashed line). $\overline{\Gamma}$ measured as (FWHM) was determined in table 1 : $\overline{\Gamma} = 0.08 \pm 0.02$. The peak and step heights above σ_A continuum have to be multiplied by f = 0.6 the correction factor discussed in the instrumental section. We obtain from the peak height : $\sigma_B^1 = 2.1 \pm 0.4$ Mb and $\sigma_B^2 = 2.0 \pm 0.4$ Mb from the step height which compare to $\sigma_B^3 = 2.5 \pm 0.2$ Mb determined by Samson.

The lower value of σ_B thus determined from autoionization into the A channel suggests that other decay channels are open. Since the ionization yield measured by Samson is unity, one remains with autoionization

into X with about a 15 ± 5 % branching ratio. This result is consistent with the measurements of Plummer et al.[21] who observed some autoionization into X.

σ_B^1 is determined over a discrete nd σ_g line and should correspond only to the $B^2\Sigma_u^+$ (εd σ_g) partial continuum whereas the σ_B^2 value, determined at the step should correspond to the sum of both series nd σ_g and ns σ_g and thus to the sum of $B^2\Sigma_u^+$ (εd σ_g) and $B^2\Sigma_u^+$ (εs σ_g) continua σ_B^2 should thus be greater than σ_B^1.

In fact σ_B^1 and σ_B^2 are found to be equal within experimental error and this is not surprising since the ns σ_g series is much weaker than the nd σ_g series. Inaddition the high n Rydberg levels which contribute to the σ_B^2 cross section might be somewhat deactivited by collision processes.

Considering the very simplifying assumptions in the theoretical analysis and uncertainties in the experimental determinations, one sees the agreement as gratifying.

b) Threshold behaviour

In contrast to PES measurements [21] the $A^2\pi$ threshold is not observed at the v' = 0 limit but rather at v' = 2. This delayed onset results from the photomultiplier response function (see figure 3) since all (A → X) emissions from v' = 0 or 1 falling at wavelengths longer than 9000 Å [25] are not detected. The same explanation holds for the missing 3d σ_g line expected just below the v' = 2 limit. In contrast, the 4s σ_g term which lies above v' = 2 is clearly observed.

The shape of the (A → X) FES around v' = 2, 3 and 4 which shows a step function behavior is a reminder of a direct ionization mechanism ; however the rising edges of the corresponding steps are larger than the photon bandwidth ; it is likely that some additional lines (Rydberg converging to vibrationally excited $A^2\Pi_u$) contribute to the FES, on top of the steps, as observed in total photoionization cross section by Dehmer and Chupka[14].

The (B → X) FES shows a sharp step like rise at the B (v' = 0 and 1) levels (see also figure 5). The absence of a low energy tail allows a precise determination of the corresponding ionization potential (i.e. 2 σ_u^{-1}) which is 18.743 ± 0.006eV. This value compares favourably with the best spectroscopic values (18.75 eV)[28] as well as PES results[30].

The step heights ratio yields the Franck-Condon factors near threshold : $\sigma(v = 0) / \sigma(v = 1) = 0.08 \pm 0.01$. This value is close to 0.11 given by HeI PES and to 0.1 given by the threshold photoelectron spectroscopy results of Peatman et al.[31]. This threshold behavior is therefore typical of a direct ionization process, and differs markedly from those observed in the case of O_2 [5].

On top of the first plateau, additional weak structures are observed. They are identified with Rydberg series converging to N_2^+ $B^2 \Sigma_u^+(v'=1)$ which were first observed in absorption by Ogawa and Tanaka[28] and later by Dehmer and Chupka[14]. Their observation in the B(v' = 0) channel which is caused by vibrational autoionization is somewhat surprising, since the same electronic Rydberg series which converge to B(v' = 0) are seen to be strongly coupled to the A and X continua via electronic autoionization. We thus deal with a vibronic coupling such as the one observed above the N_2^+ $X^2 \Sigma_g^+$ electronic ground state[14] or in O_2 above the O_2^+ $b^4 \Sigma_g^-$ ionization limit[5]. This phenomenon, enhancement of vibrational coupling when an additional electronic autoionization is present, appears to be quite frequent. It has been recently described by Giusti-Suzor et al.[18] with the Multichannel Quantum Defect Theory.

3.2 - Excitation region : 18 - 38 eV

The (B → X) and (A → X) FES are reported in figures 5 and 6. They have been put on an absolute scale, using the PES partial cross sections σ(B) and σ(A) measured at 584 Å by Samson et al.[19]. Our (B → X) FES is very similar to that observed by Lee[4]. Other PES data are indicated in the figures. Comparison with these results for the (B → X) FES is difficult since the scatter of the PES points is large mainly because of the small value of the cross section. In the case of the (A → X) FES, comparison with PES is better because of large A cross section. FES and

PES data are very similar in the 18-25 eV region. However from 25 to 38 eV, our results give larger values. This broad structure, 9 eV wide centered at 30 eV which has also been observed in absorption[15] is not observed in the PES data[21]. It may be interpreted as resulting from excitation of a highly excited neutral N_2^{**} dissociation continuum producing excited neutral atoms such as :

$$N_2^{**} \rightarrow N\,(^4S^\circ) + N\,(4p\,(^4S^\circ,\ ^4P^\circ,\ ^4D^\circ)$$

$$N(^4S^\circ,\ ^4P^\circ,\ ^4D^\circ) \rightarrow N(^4P) + h\nu(\tilde{\sim} 5340\ \text{Å})$$

which is expected to occur at around 23 eV. However this 5340 Å atomic emission has not yet been observed in previous dispersed fluorescence measurements.

In the 22 - 25 eV region, one observes a series of peaks in both the (A → X) and (B → X) fluorescence excitation spectra, superimposed on a broad peak centered at 23 eV. These autoionizing structures have been observed in absorption by Codling [12] and Gürtler et al[15]. They were assigned to a vibrational progression of a single Rydberg state with the configuration : $1\pi_u^3\ 3\sigma_g\ 1\pi_g\ 4s\sigma_g$ with an admixture of $2\sigma_u\ ns\sigma$. It was shown to converge to N_2^+, $C^2\Sigma_u^+$ with a similar vibrational structure. This feature was also observed but not resolved by Plummer et al.[21] in the A partial cross section and by Lee[4] in the (B → X) FES.

We consider now the autoionizing branching ratios of this series : the amplitude of these peaks in the (A → X) FES is about equal to their amplitude in absorption i.e. 2 Mb, whereas their amplitude in the (B → X) FES is much smaller : about 0.2 Mb. It appears that the A state is the main decay channel for this series. This behavior, which is exactly the same as that observed for the $B^2\ \Sigma_u^+\ n\ \sigma_g$ series discussed in the preceding section, suggests that the $(N_2^+ B\ n\sigma_g)$ configuration of this doubly excited state is responsible for this strong autoionization to A.

Let us now discuss the problem of the assignement and decay of the 23 eV broad peak. Firstly, it has been observed in absorption by Gürtler et al[15], with an amplitude of around 4 Mb and a width of 2 eV. The PES results of Plummer et al[21] have shown that it also exists in the N_2^+ X partial cross section. They do not observe any equivalent peak in the A cross section, and do not resolve the vibrational series mentionned above. This is in agreement with our results. No conclusion can be drawn out of their B partial cross section because of the scatter of the points. However our data show that this 23 eV peak appears clearly in the (B → X) fluorescence excitation spectrum but its amplitude does not exceed 0.3 Mb.

Secondly, this excited neutral located at 23 eV is likely the parent of one of the ion states present at higher energy ; it is known, from PES[32] measurements, that the $N_2^+ C^2\Sigma_u^+$ state with the $1\pi_u^3\ 3\sigma_g\ 1\pi_g$ configuration occurs at 23.5 eV and up and satellites with configurations yielding $^2\Sigma_g^+$ states[33] are present at higher energy.

Thirdly, the energy dependence of the anisotropy parameter β associated to the ejection of the $2\sigma_u$ electron(i.e . to the formation of the B state) measured by Grimm et al[34], shows a large peak at about 23 eV with a width of about 2 eV.

Fourthly, threshold photoelectron spectroscopy results do not show any feature in this region[35]. This means that the C $^2\Sigma_u^+$ state and other satellites in this region do not play a major rôle as final states in the decay of the 23 eV peak.

From these four points, this 23 eV state may be a Rydberg state with the C state or other satellite as a parent, or, as suggested by Wendin[36], a valence diexcited state with a $1\pi_u^3\ 3\sigma_g\ 1\pi_g^2$ configuration. This interpretation agrees well with the dominant decay channel $3\sigma_g \varepsilon\pi_u$, as seen from the N_2^+X partial cross section. This process should occur via a two-electron process. In contrast, the B ($2\sigma_u\ \varepsilon\pi_g$) channel which we observe would require a three-electron process. However, as well known, the B and C state cores are strongly mixed. Therefore, it is likely that the 23 eV broad peak is due to a mixture of states with the dominant configuration suggested by Wendin[36].

Lastly, it is clear that one needs more measurements on time and energy-resolved fluorescence to eliminate the contribution of dissociation into neutrals, especially for the A→X spectrum. In the region of resonances, the energy dependence of polarization of fluorescence should help in their assignement.

CONCLUSIONS

Reasonable resolution in the measurement of A and B partial cross sections in N_2 has allowed us to show the following points :

-($B\ n\sigma_g$) Rydberg series are strongly coupled to the A continuum with a 85 % branching ratio.

The simple analysis of this series in the A partial cross section is consistent with the existence of another decay channel (i. e. X) in agreement with previous PES measurements.

- Vibrational autoionization of this series has been shown to occur. An MQDT approach would be necessary.

- The high- energy part is far from being understood. One-electron theories do not predict any shape resonance in that region. There are more structures than expected. It thus appears that there is a strong need of further theoretical work about the neutral states in this region as well as about their interactions with the various continua.

Acknowledgments

We thank Drs H. Lefebvre-Brion and T.R. Govers for helpful discussions. We are indebted to Dr A. Giusti-Suzor for clarifying some aspects of the Fano formalism and the MQDT. We are grateful to Professor J. Durup for comments and carefuld reading of the manuscript. We thank also Mrs R. Ambroise and M B. Benali for their technical help. Lastly, we are grateful to the LURE and the "Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire" staffs for operating the ACO storage ring and the general facilities.

REFERENCES

1) L.C. Lee, D.L. Judge, J. Chem. Phys. 57, 4443 (1972)

2) L.C. Lee and D.L. Judge, J. Phys. B 6 L, 121 (1973)

3) L.C. Lee and D.L. Judge, J. Phys. B 7, 626 (1974)

4) L.C. Lee, J. Phys. B 10, 3033 (1977)

5) A. Tabché-Fouhailé, I. Nenner, P.M. Guyon and J. Delwiche, J. Chem. Phys. (1981)

6) J.W. Davenport, Phys. Rev. Lett. 36, 945 (1976)

7) J.L. Dehmer, D. Dill and S. Wallace, Phys. Rev. Lett. 43, 1005 (1979)

8) T.N. Rescigno, C.F. Bender, B.V. McKoy and P.W. Langhoff, J. Chem. Phys. 68, 970 (1978)

9) G. Raseev, H. Le Rouzo and H. Lefebvre-Brion, J. Chem. Phys. 72, 5701 (1980)

10) U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961) ; U. Fano and J.W. Cooper, Phys. Rev. 137 A, 1364 (1965)

11) Ch. Jungen and D. Dill, J. Chem. Phys. 73, 3338 (1980)

12) K. Codling, Astrophys. J. 143, 552 (1966)

13) J. Berkowitz and W. Chupka, J. Chem. Phys. 51, 2341 (1969)

14) P. Dehmer and W.A. Chupka, unpublished results (1979)

15) P. Gürtler, V. Saile and E.E. Koch, Chem. Phys. Lett. 48, 245 (1977)

16) J.H.D. Eland, J. Chem. Phys. 77, 613 (1980) and ref. therein

17) R.S.Berry and C. Duzy, J. Chem. Phys. 64, 2431 (1976)

18) A. Guisti-Suzor and H. Lefebvre-Brion, Chem. Phys. Lett. 76, 132 (1980)

19) J.A.R. Samson, G.N. Haddad and L.J. Gardner, J. Phys. B 10, 1749 (1977)

20) P.R. Woodruff and G.V. Marr, Proc. Roy. Soc. Lond. A 358 (1977)

21) E.W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat and D.E. Eastman, Phys. Rev. A 15, 2339 (1977)

22) R.E. Huffman, J.C. Larrabee and Y. Tanaka, J. Chem. Phys. 40, 2261 (1964)

23) A. Tabché-Fouhailé, K. Ito, H. Frölich, P. Morin, P.M. Guyon and I. Nenner, Proc. VIth Int. Conf. on VUV, Charlottesville (USA), (June 1980)

24) P.M. Guyon, C. Depautex and G. Morel,Rev. Sci. Instr. 47 , 1374 (1976)

25) A.E. Douglas, Astrophysics J. 117, 380 (1953)

26) Albritton

27) J.J. Hopfield, Phys. Rev. 35, 1133 (1930)

28) M. Ogawa and Y. Tanaka, Can. J. Phys. 40, 1593 (1962)

29) F.J. Comes and H.G. Salzer, Phys. Rev. 152, 29 (1966)

30) G.N. Gardner and J.A.R. Samson, J. Chem. Phys. 62, 149 (1975)

31) W.B. Peatman, B. Gotchev, P. Gürtler, E.E. Koch, V. Sailé, J. Chem. Phys. 69, 2089 (1978)

32) S. Krummacher, V. Schmidt and F. Wuilleumier, J. Phys. B, 13, 3993 (1980) and references therein

33) P.W. Langhoff, S.R. Langhoff, T.N. Rescigno, J. Schirmer, L.S. Cederbaum, W. Domcke and W. Von Niessen, Chem. Phys. (to be published)

34) F.A. Grimm, T.A. Carlson, W.B. Dress, P. Agron, J.O. Thomson and J.A. Davenport, J. Chem. Phys. 72, 3041 (1980)

35) R. Stockbauer, J. Chem. Phys. 70, 2108 (1978)

36) G. Wendin, Int. J. Quant. Chem. 13, 659 (1979)

- Table 1 -

Caracteristics of the two Rydberg series converging to N_2^+B appearing in the $N_2^+(A \rightarrow X)$ fluorescence excitation spectrum.

Rydberg state	λ(Å) a)	E(eV)	n^*	FWHM(cm^{-1}) a)	$\Gamma_n(cm^{-1})$		$\bar{\Gamma}$ c) a)
					a)	b)	
5 $s\sigma_g$	691.2	17.93	4.09	180	160	-	0.049
6 $s\sigma_g$	680.2	18.23	5.09	100	80	105	0.048
4 $d\sigma_g$	695.0	17.84	3.92	275	250	-	0.069
5 $d\sigma_g$	682.2	18.17	4.92	190	150	160	0.082
6 $d\sigma_g$	675.3	18.36	5.92	160	115	-	0.1
7 $d\sigma_g$	671.8	18.45	6.92	120	100	-	0.15

a) this work ; b) absorption results ref (15) ; c) $\bar{\Gamma} = n^{*3}\Gamma_n/2R$ (see text)

Figure captions

Figure 1 : Transmitted photon flux, available at the exit slit of the monochromator.

Figure 2 : Schematic diagram of the flurescence cell and detection systems. PM1, PM2 and PM3 are photomultipliers of the RTC XP2020, RCA 31034 and RTC 150 AVP types respectively.

Figure 3 : Quantum efficiency of the photomultipliers used for fluorescence measurements (see text). The high energy cut off of the optical filter used for $N_2^+(A \rightarrow X)$ FES, is indicated.

Figure 4 : $N_2^+(A \rightarrow X)$ and $N_2^+(B \rightarrow X)$ fluorescence excitation spectra in the 17 - 19 eV excitation energy range measured with a 0.4 Å photon resolution. ▪ Samson et al, ref (19).

Figure 5 : $N_2^+(A \rightarrow X)$ fluorescence excitation spectrum measured in the 18 - 38 eV region with a 2 Å photon bandwidth. • Samson et al, ref (19) ; o Plummer et al, ref (21) ; ▪ Woodruff and Marr, ref (20).

Figure 6 : $N_2^+(B \rightarrow X)$ fluorescence excitation spectrum measured in the 18 - 38 eV region with a 2 Å photon bandwidth. • Samson et al, ref (19) ; o Plummer et al, ref (21) ; ▪ Woodruff and Marr, ref (20).

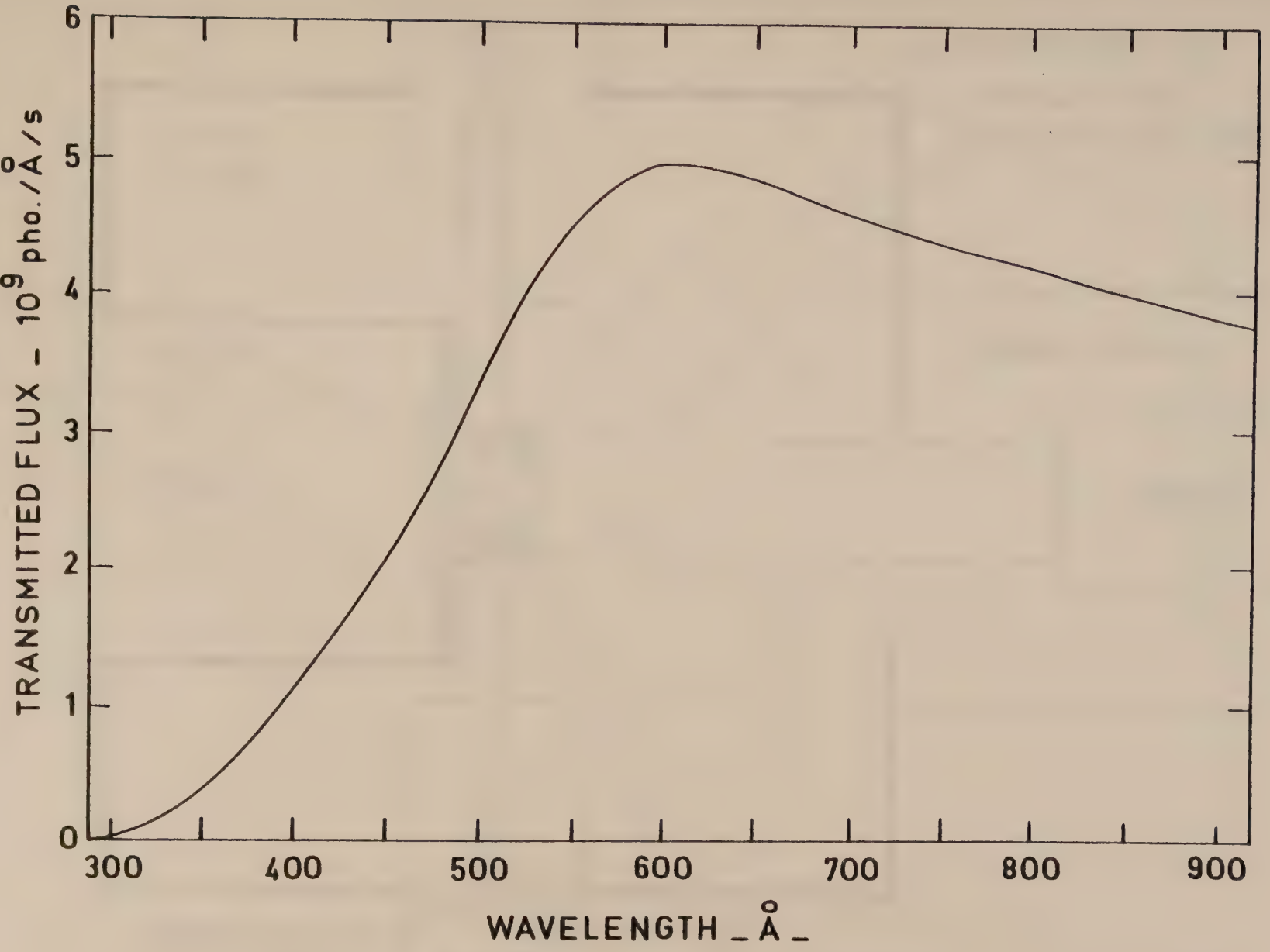

TRANSMITTED FLUX _ 10^9 pho./Å/s
0
1
2
3
4
5
6
300
400
500
600
700
800
900
WAVELENGTH _ Å _

FIGURE 1

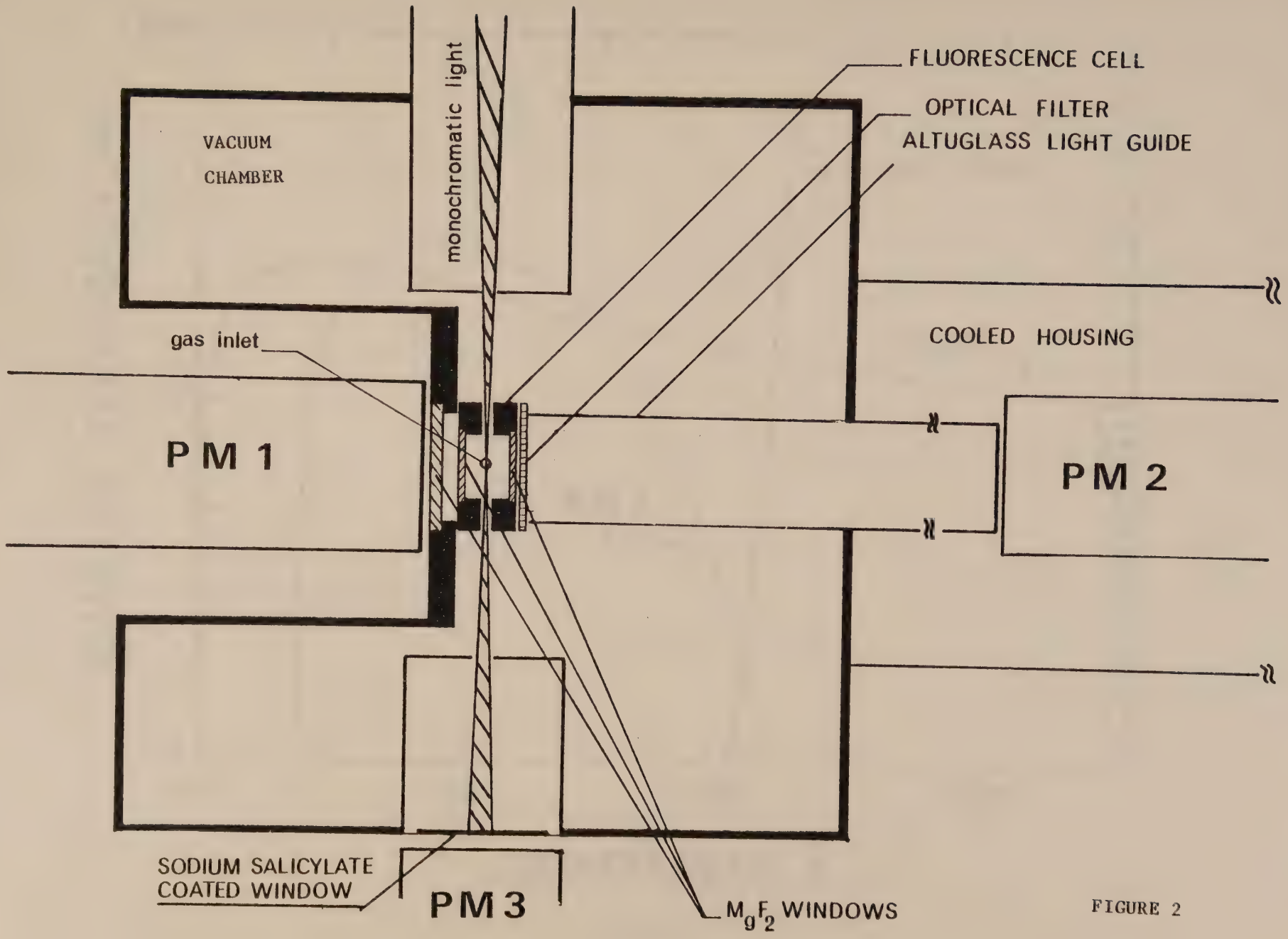

monochromatic light
FLUORESCENCE CELL
OPTICAL FILTER
ALTUGLASS LIGHT GUIDE
VACUUM
CHAMBER
gas inlet
COOLED HOUSING
PM 1
PM 2
PM 3
SODIUM SALICYLATE
COATED WINDOW
M_gF_2 WINDOWS

FIGURE 2

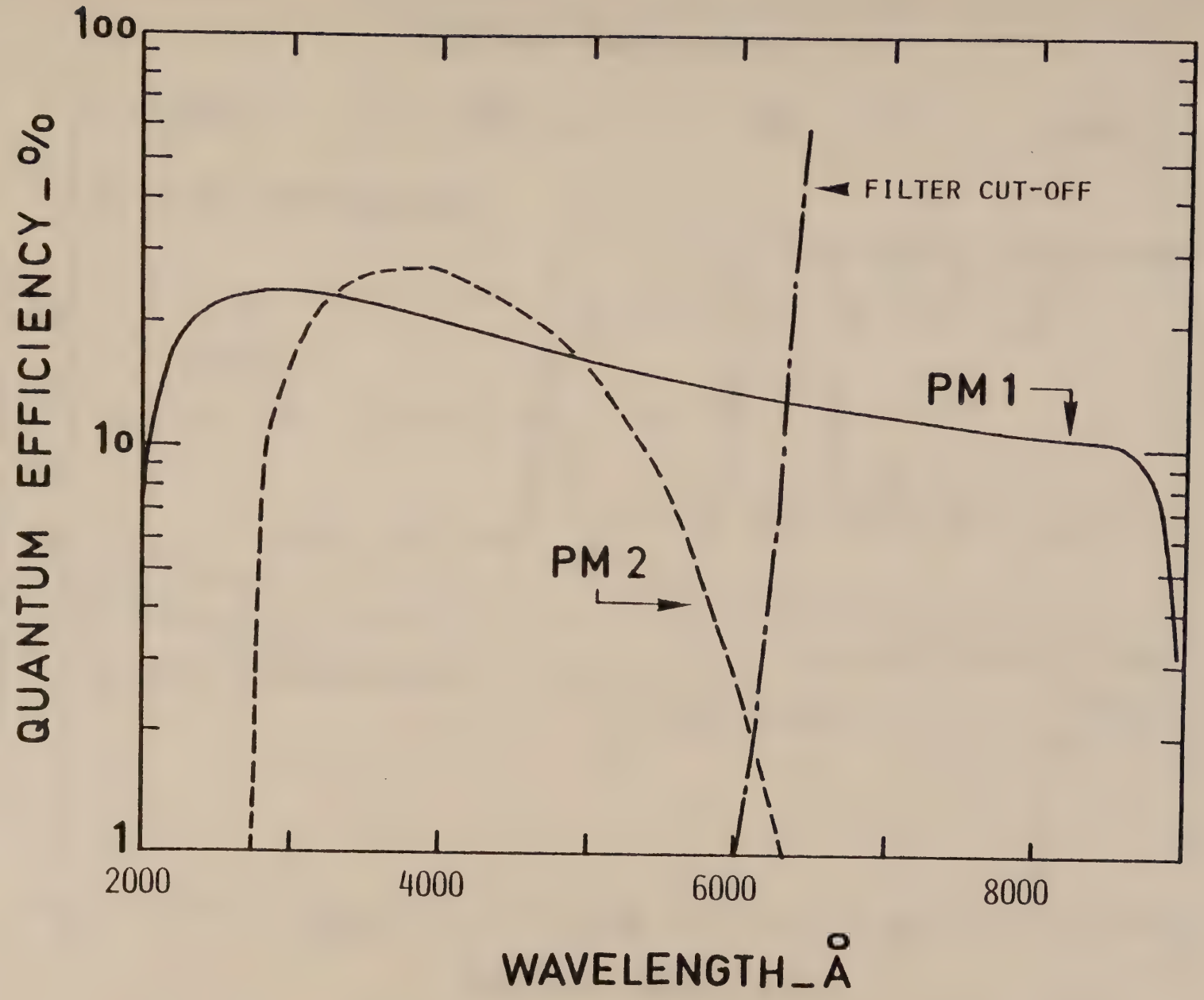

100
10
1
QUANTUM EFFICIENCY_%
FILTER CUT-OFF
PM 1
PM 2
2000
4000
6000
8000
WAVELENGTH_Å

FIGURE 3

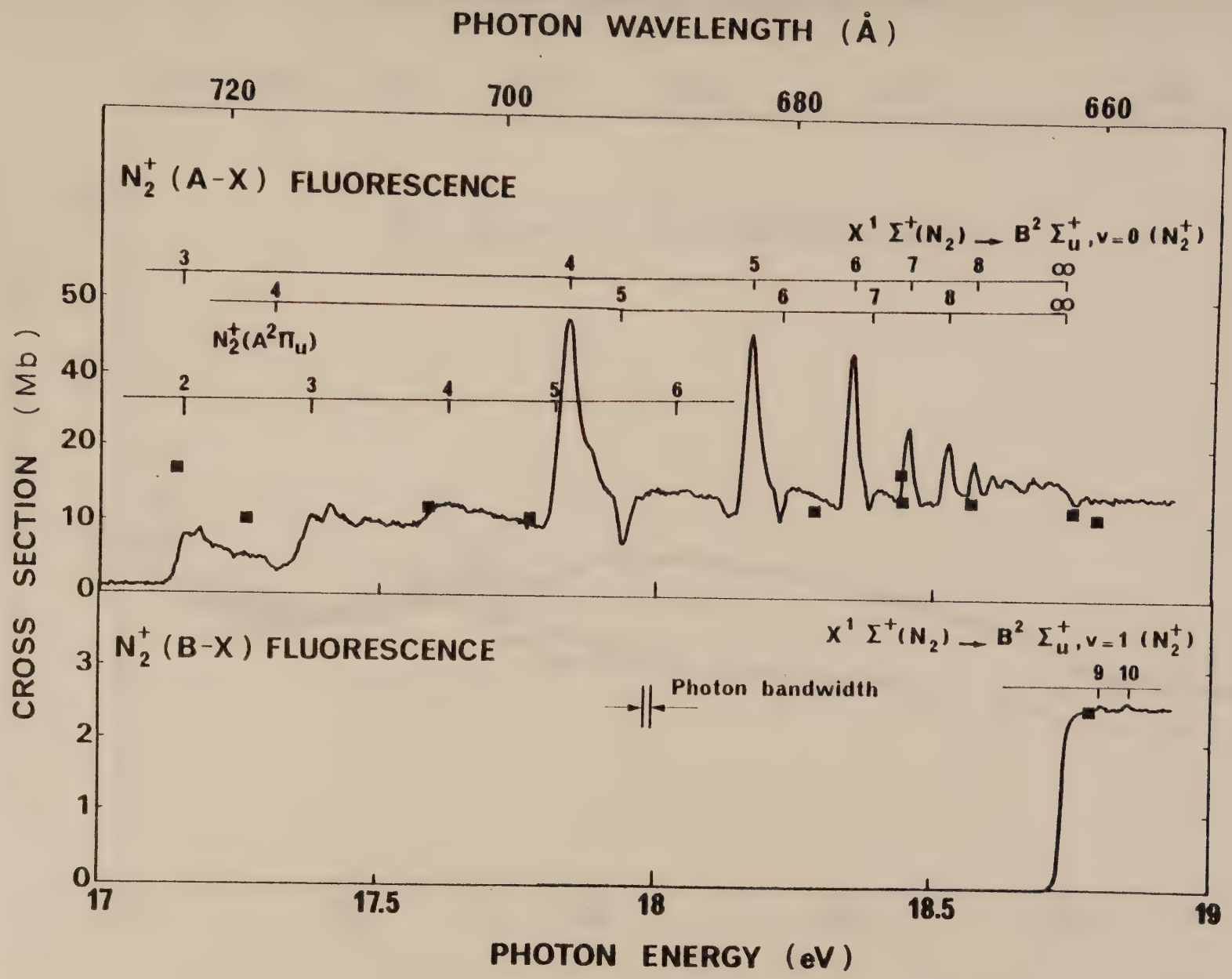

PHOTON WAVELENGTH (Å)
720
700
680
660
N_2^+ (A-X) FLUORESCENCE
$X^1\Sigma^+(N_2) \rightarrow B^2\Sigma_u^+, v=0\ (N_2^+)$
$N_2^+(A^2\Pi_u)$
CROSS SECTION (Mb)
50
40
20
10
0
N_2^+ (B-X) FLUORESCENCE
$X^1\Sigma^+(N_2) \rightarrow B^2\Sigma_u^+, v=1\ (N_2^+)$
Photon bandwidth
3
2
1
0
17
17.5
18
18.5
19
PHOTON ENERGY (eV)

FIGURE 4

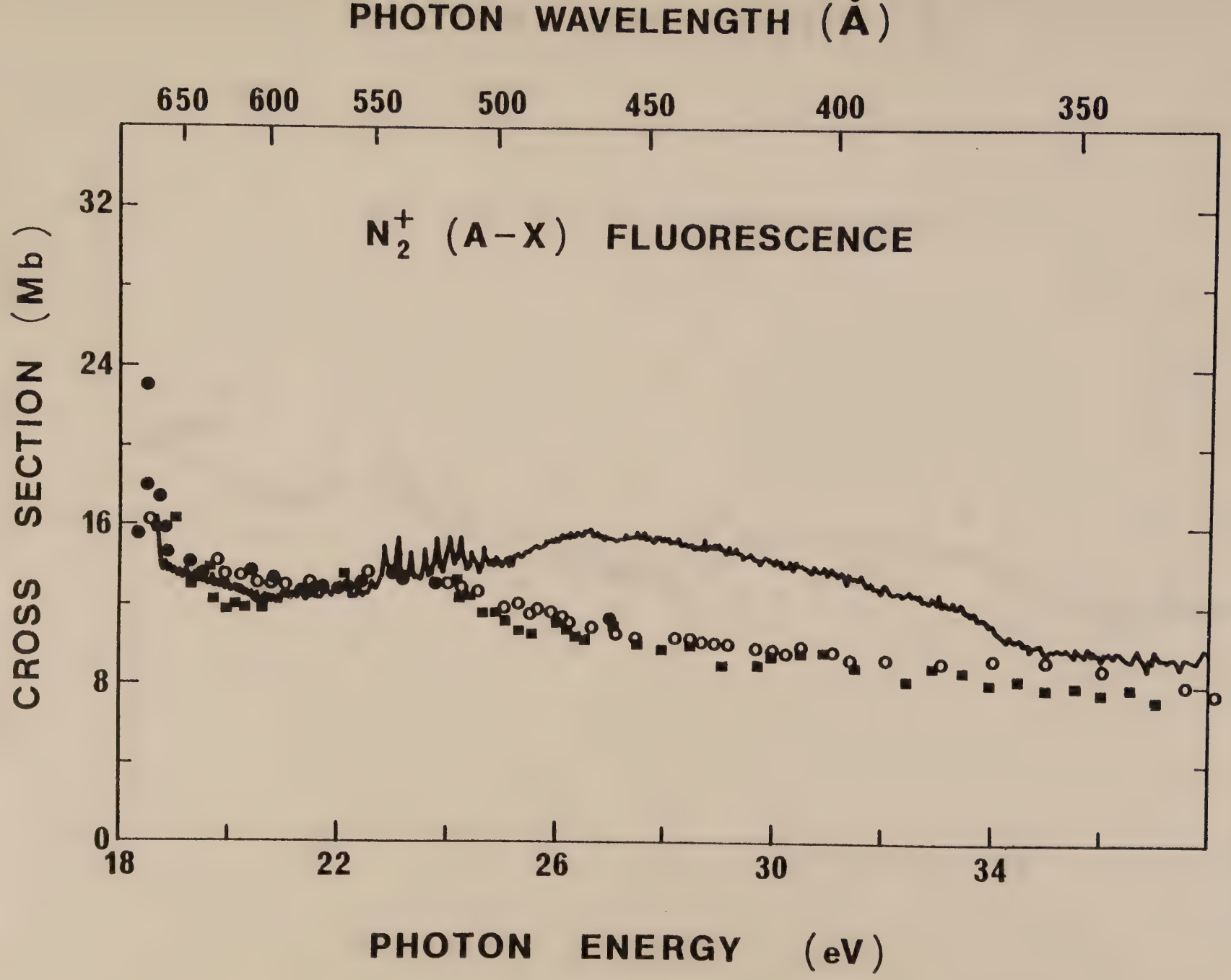

PHOTON WAVELENGTH (Å)
650
600
550
500
450
400
350
N_2^+ (A–X) FLUORESCENCE
CROSS SECTION (Mb)
32
24
16
8
0
18
22
26
30
34
PHOTON ENERGY (eV)

FIGURE 5

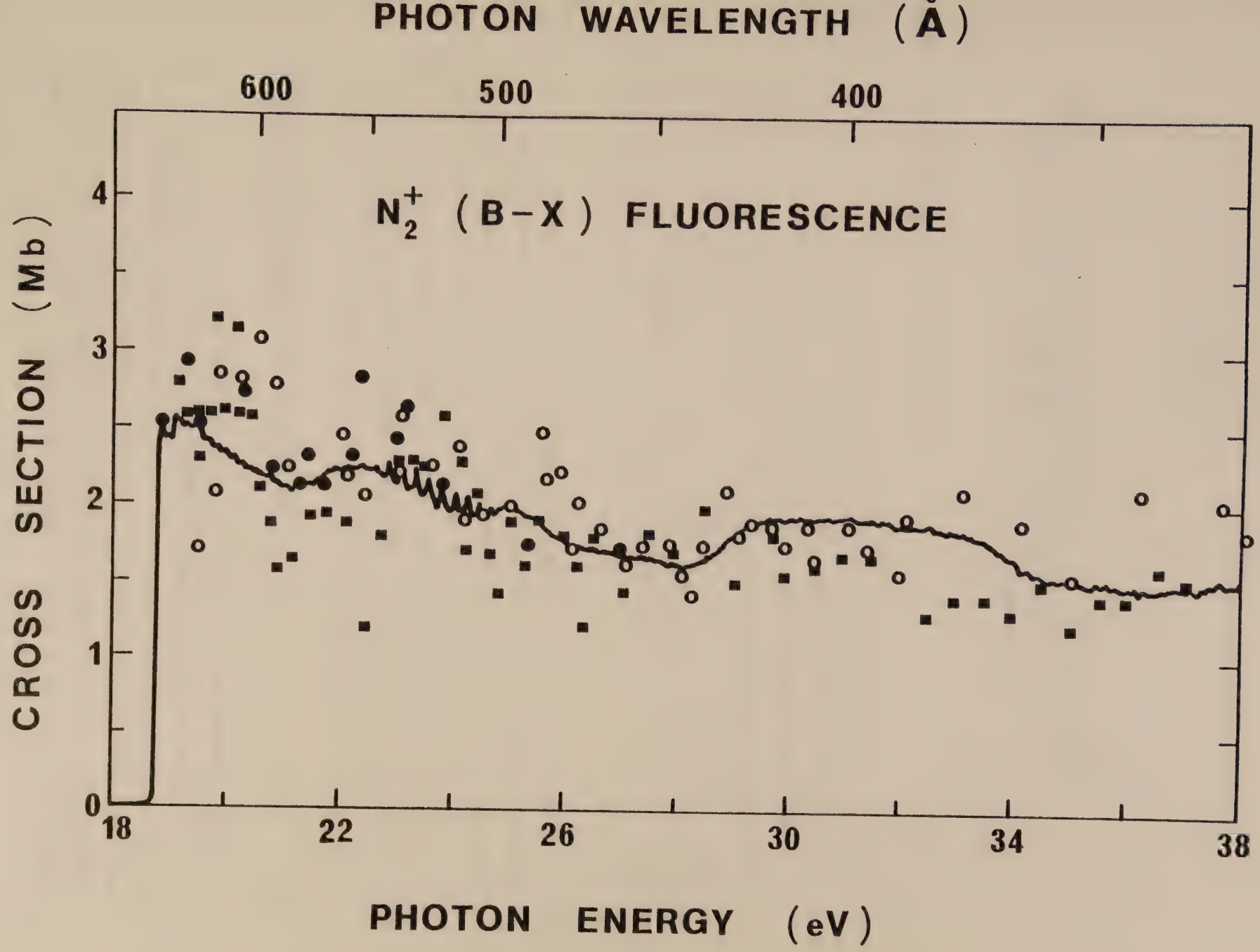
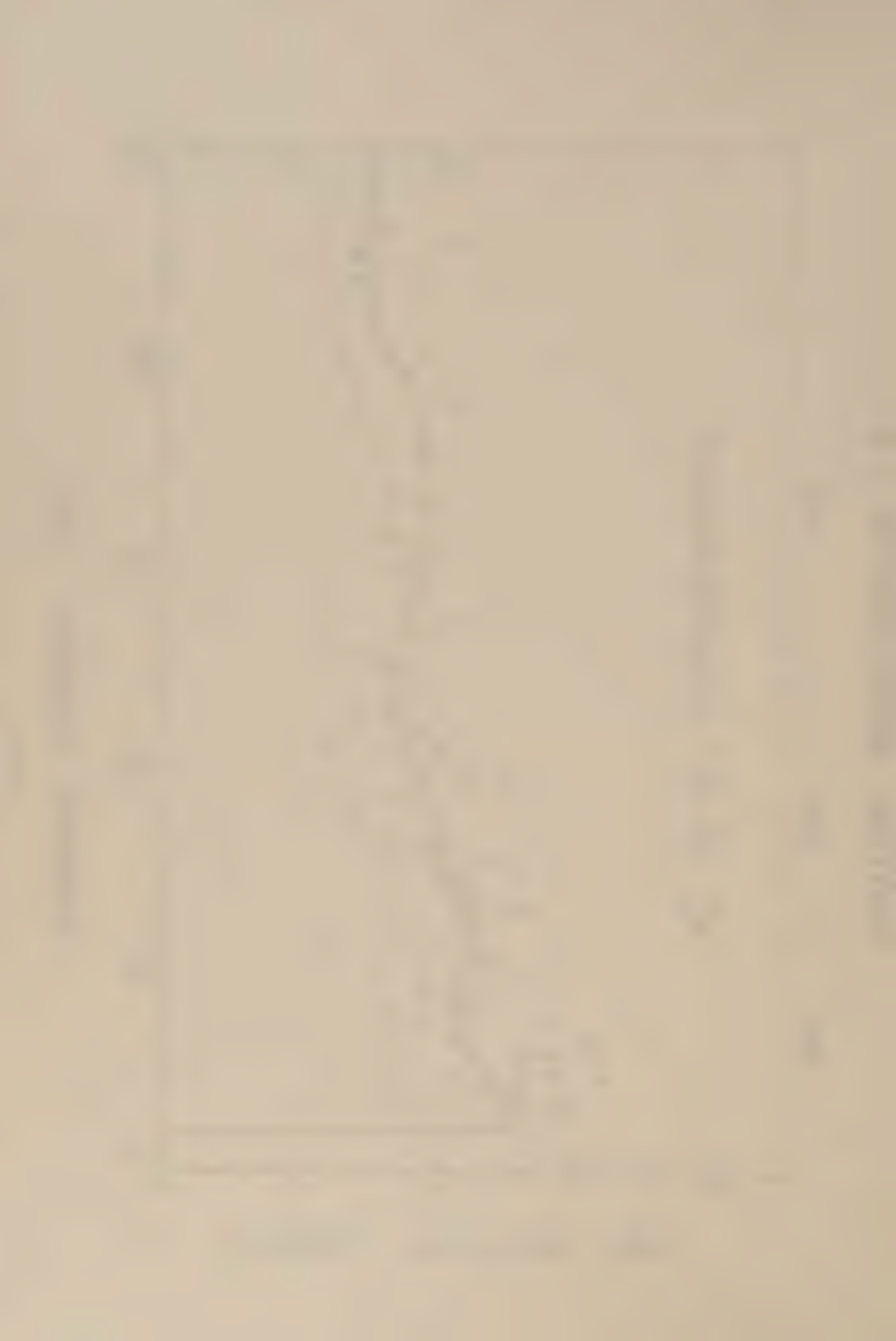

PHOTON WAVELENGTH (Å)
600
500
400
N_2^+ (B-X) FLUORESCENCE
CROSS SECTION (Mb)
0
1
2
3
4
18
22
26
30
34
38
PHOTON ENERGY (eV)

FIGURE 6



CHAPITRE IV

PARTIAL PHOTOIONIZATION CROSS SECTIONS FOR THE $A^2\Pi$ AND $B^2\Sigma^+$ STATES OF CO^+ IN THE ENERGY RANGE 16 - 38 eV

A. GENERAL FEATURES

The following data include the cross sections for the (A - X) and (B - X) fluorescence production of CO^+, considered as $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ partial photoionization cross sections, and also the photoionization cross section for CO^+ molecular ions. The occupied molecular orbitals of CO may be written $(1\sigma)^2\ (2\sigma)^2\ (3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$; the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ states of CO^+ result from the removal of one electron from the 1π and 4σ molecular orbitals of CO respectively with vertical ionization potentials of 16.54 and 19.67 eV [16].

The $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ partial cross sections will be presented together and separated into three parts depending on the excitation energy. In the first part, we present the three spectra in the 16-38 eV excitation region, our attention will be focussed on the gross features which are present in these partial cross sections. The sharp autoionization structures observed in the 16 - 20 eV energy range and in the B threshold region (19.5 - 23 eV) will be presented in sections B and C respectively.

B. EXCITATION ENERGY REGION OF 16 - 38 eV

The presently measured cross sections for the production of the CO^+ (A - X) and (B - X) fluorescences are shown in Fig. 1a and b from their respective threshold up to 38 eV. The photon band-width was about 2 Å FWHM. The absolute scale is obtained by normalization of the measured relative cross sections against the absolute values at 584 Å published by Samson and Gardner [1]. The absolute cross sections given by these authors

at various excitation photon energies are also plotted in our spectra.

The $A^2\Pi$ partial cross section (fig. 3a) rises rapidly to a maximum value about 1 eV above threshold (corresponding to v = 3) and then decreases monotonically as the energy increases. The agreement with the photo-electron spectroscopy (PES) results of Samson and Gardner [1] and Plummer et al [2] is very good in general especially in the high excitation energy range (22 - 38 eV) where no sharp autoionization peaks are present. This general agreement may be considered as an evidence for the capability of both techniques - our fluorescence measurements and the PES technique - to provide partial cross sections and branching ratios which once normalized at a given photon energy (for the former) or multiplied by the total photoionization cross section at each excitation photon wavelength (for the latter) are absolute partial cross sections in the whole photon energy range. This means on one hand that the problems of transmission and collection efficiency in PES are well solved (the angular distribution dependence is washed out since these experiments were done at the magic angle), and on the other hand that in our experiment the possible variation of the fluorescence emission spectrum as a function of the excitation wavelength does not affect the response of the photomultiplier. However, around 21.4 eV, our $A^2\Pi$ partial cross section shows a very weak bump where the PES results of Samson and Gardner [1] and Plummer et al. [2] showed more important structure ($\sim$10%). A similar bump is observed in our $B^2\Sigma^+$ partial cross section (fig. 1b) as well as in the (B - X) fluorescence results of Lee [3] but not in the $A^2\Pi$ partial cross section. Moreover, the (A - X) fluorescence production cross section of Lee et al [4], although not in agreement with our results in this energy range, did not show the above-mentioned bump. This disagreement between the two sets of techniques, PES technique and fluorescence technique, is not yet understood. Our results (fig. 1a) show a relatively good agreement with the fluorescence data of Lee et al [4] (not shown in Fig. 1a) at high energy ($E > 24$ eV) but, in the region 20 - 24 eV, noticeable deviation can be observed. This difference is important and cannot be attributed to the normalization of our data to the PES absolute value since it appears in the relative variation of the cross section. This discrepancy at primary photon energy less than 24 eV

can probably be explained by a possible error in the determination of the photon flux entering the gas cell in the various energy regions in Lee et al's experiment.

The theoretical $A^2\Pi$ partial photoionization cross sections for CO [5] [6] are shown in Fig. 1a. These calculations, which do not include autoionization, predicted a monotonic decrease of the A^2 partial cross section with no resonance feature, in good agreement with the experimental observation. However, there is still a small deviation between the experimental and theoretical data. Figure 1a shows in the 26 - 36 eV energy region weak undulations which cannot be attributed to cascade from higher doubly-excited states observed in PES [7] [8], since no fluorescence has been detected from these states while their predissociation has been observed [9] [10]. The above-mentioned theoretical calculation did not show any similar undulations; thus, these weak bands should be explained by autoionization process. Only one dissociative or fast-prédissociated state of CO^+ has been observed in PES at 304 Å [11] [17] around 39.5 eV corresponding to the removal of one electron from the 3σ orbital of the neutral molecule. The weak band we observe around 33.5 eV, which extends over about 2 eV as does the $^2\Sigma^+$ $(3\sigma^{-1})$ ionic state, can likely be explained by autoionization of a dissociative Rydberg state related to this $^2\Sigma^+(3\sigma^{-1})$ state of CO^+. The effective principal quantum number is thus approximately 1.5 which corresponds to the first member n = 3 with the quantum defect of 1.5 which, following Lindholm classification [2], corresponds to an "s" orbital. The other undulation, which begins at an energy of ~ 25.5 eV, cannot be a member of this Rydberg series. We tentatively explained it by the electronic interaction between the $\left[(4\sigma^{-1})\ 1\sigma\right]^1\Sigma^+$ resonant state observed in the $B^2\Sigma^+(4\sigma^{-1})$ partial cross section (Fig 1b) in the 24-36 eV region and the $A^2\Pi$ ionization continuum. The CO^+ (B - X) fluorescence production cross section (fig. 1b) shows clear step-like increases at threshold followed by two broad bands. The first band close to the threshold will be detailed in section D with improved resolution ; the second one, located around 31 eV, is still broader (23 - 40 eV) and is much more intense than the first one. As a result, the $B^2\Sigma^+$ partial cross section increases from about 2.5 Mb at 23 eV to 5 Mb at 31 eV and then decreases to 3.8 Mb at 37 eV. Our data (fig. 1b) shows an excellent agreement with the PES results of Samson and Gardner [1] and Plummer et al [2] in the whole excitation energy range within 10% . However, the broad structure near threshold is not clear in their spectra. The agreement with the triple

coincidence electron impact experiment of Backs et al [13] is satisfactory. The fluorescence data of Lee [3] are plotted in fig. 1b and exhibit clearly the two broad structures in accordance with our observation. The systematic deviation between the data of Lee and our $B^2\Sigma^+$ partial cross section is essentially related to our normalization procedure since we have normalized our relative cross section to the PES results which are systematically higher than the absolute cross sections for the (B - X) fluorescence [14] used by Lee for normalization. Davenport [5] ha predicted a broad band in the $B^2\Sigma^+$ (i. e., $4\sigma^{-1}$) partial photoionization cross section (see fig. 1b) in qualitative agreement with our observation but the location, the width and the intensity of this band do not agree exactly with the experimental data. However, the more sophisticated calculations of Padial et al [6] show much better agreement, concerning the location, the width and the intensity of the band, with the spectrum of fig. 1b[(a)].

D I S C U S S I O N : The good agreement between the A and B partial photoionization cross sections obtained by PES technique and the presently measured (A - X) and (B - X) fluorescences production cross sections in a wide energy range extending from 22 eV to 38 eV indicates that the $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ ionic states are not significantly populated via secondary processes, namely cascades from the higher ionic states discussed above. These states, although weakly populated by photon impact, are known to dissociate into $(C^+ + O)$ or $(O^- + C)$ [10] [18]. However no feature could be observed in our $A^2\Pi$ partial cross section which would result from the (B - A) fluorescence which was observed by Judge and Lee [14] and estimated to about 8% of the (B - X) fluorescence production. Such features would contribute about 0.2 Mb at the energy of the B(v = 0) state and could not be detected within our (A - X) fluorescence detection sensitivity. The broad band observed in the B partial cross section with a maximum around 32 eV is attributed to the shape resonance theoretically predicted [5][6] in the excitation of one electron from the 4σ molecular orbital into the $k\sigma$ ionization continuum. This electron is trapped temporarily in an empty orbital with a symmetry allowed by dipolar transition. The trapping resulting from the centrifugal potential barrier occurs in the partial wave

(a) The recent calculations of Ritchie and Tambe [15] which show poor agreement with the experimental results and with the mentioned theoretical calculations will not be presented here.

which has a σ symmetry. The large width of this resonance should be correlated to the noticeable released kinetic energy of the ejected electron in this case in accord with the case of molecular oxygen (chap. II) where the shape resonance observed in the $b^4\Sigma_g^-$ $(3\sigma_g^{-1})$ partial photoionization cross section was close to the threshold and the observed width was about 0.5 eV.

C. EXCITATION ENERGY 16 - 20 eV

In this excitation energy range only the (A - X) fluorescence can be excited. Fig. 2a shows this fluorescence production recorded at a primary photon wavelength resolution of 0.4 Å FWHM which is higher than that in recently published (A - X) fluorescence production cross section[4]. The total photoionization cross section of CO between threshold and 600 Å has been measured at high resolution[19] [18]. In order to determine the branching ratio for autoionization of the Rydberg states into the A ion state and consequently into the X state, the total photoionization cross section (A + X states) and the $A^2\Pi$ partial cross section need to be measured under the same primary photon resolution. Thus, the photoionization cross section of CO was remeasured with 0.4 Å FWHM (fig. 2b). Both relative cross sections were put on absolute scale by comparison with the absolute values obtained by Samson and Gardner[1] from a photoelectron spectrum at 629.3 Å. The data given by these authors at various photon energies as well as those of Plummer et al.[2] obtained also by PES technique are plotted in fig. 2a. The agreement with the results of Plummer et al. is not significant in this case since it concerns only a few values close to the normalization point (λ = 629.3 Å). However, the agreement with the results of Samson and Gardner[a] may be considered as very satisfactory. Sharp autoionization structures corresponding to the Rydberg series converging to the $B^2\Sigma^+$ ion state are clearly resolved in Fig. 2a. The locations of these Rydberg states coincide with those of the series designated as III, IV, sharp and diffuse, respec-

a. The values of the $A^2\Pi$ partial cross section given by these authors in their table 2 are significantly different from those which one can deduce from their branching ratio for the various ionic states given in table 2 and from their total photoionization cross section. Surprisingly, the values plotted in their Fig. 3 are also different from the two sets of values. We have adopted in this paper the values deduced from the branching ratios.

tively nsσ , ndσ , npσ and npπ [a][20] as indicated in fig. 2.

These neutral superexcited states can energetically decay into the $X^2\Sigma^+$ and the $A^2\Pi$ ion states or dissociate into neutral fragments. Their observation in the $A^2\Pi$ excitation spectrum provides identification of one of their relaxation channel. The locations and widths of these states as observed in our $A^2\Pi$ partial cross section are given in table II.

Fig. 2 shows two step-like increases corresponding to the formation of the v = 0 and v = 1 vibrational levels of the $A^2\Pi$ ionic state. A weak autoionization structure appears on the top of the step corresponding to v =1 but as it can be seen did not alter the observation of this step. On the other hand the He I photoelectron spectrum [22] of the $A^2\Pi$ ion state and the threshold photoelectron spectrum by electron attachment [16] show a long vibrational progression with a maximum around v = 2. In any partial ionization cross section, the occurence of steps at the locations of the vibrational levels of the ionic state under observation evidences the absence (or weakness) of <u>vibrational</u> autoionization of the Rydberg series converging to the vibrational levels v' : 1, 2, etc. of this state. Clearly in our case no such series are observed in the $A^2\Pi$ channel between $A^2\Pi$,v' = 0 and v' = 1. Therefore it may be expected that similar steps as those which we observe also are present at the locations of the other vibrational levels with significant Franck-Condon factors (v' = 2 to 5), and that their non-observation arises from the strong electronic autoionization features occuring in that region. The other set of results of Plummer et al. , which they called "Constant Ionic State" since the photon energy is swept while fixing the ionic state which is being observed, exhibits in this threshold region three distinct step-wise increases schematically shown in Fig. 2a) which they interpreted as the ionization thresholds of various vibrational levels of the $A^2\Pi$ state. As mentioned above, our results presented in Fig. 2a show clearly in this threshold region autoionization peaks which were not observed by these authors. The intensity of these peaks is important as compared to the observed steps; therefore, the steps observed by Plummer et al. contain a significant amount of autoionization and consequently their appearance energy could be shifted. The locations of the v = 0 and v = 1 vibrational levels as deduced from our spectrum are indicated by arrows in Fig.2a and are listed in table 1 and compared to published data. Also are shown in table I the height of each step corrected for the detection afficiency of the

---

(a) This assignement to nsσ , ndσ , npσ and npπ of these Rydberg series is due to Lindholm. The last ones, npσ and npπ are inversed in the assignement of Betts and McKoy (21).

photocathode (see fig 3 of chap. III and annex 1) which represents the relative partial cross sections of the corresponding vibrational states just at threshold. The location of the v = 2 level is more difficult to deduce from Fig. 2a, but at the expected energy the cross section shows an increase which we attribute partly to the formation of this vibrational level. We have calculated the height of this step as the difference between the unstructured parts of the cross section above the v = 1 and v = 2 levels.

T A B L E I

Locations of the vibrational levels of the $A^2\Pi$ state of CO^+ and their relative cross sections at thresholds.

	Energy (eV)				σ (Mb)		Normalized to v = 1				
	This result	(a)	(b)	(c)	This result *		(a)	(d)	(e)	(f)	(g)
	± 0.006				± 20%		± 20%				
v											
0	16.530	16.54	16.550	16.554	2.2	50	100	52	124	47	45
1	16.718	16.73	16.740	16.735	4.5	100	100	100	100	100	100
2	-	16.92	16.928	16.928	4.6	104	106	110	44	120	122
ΔG	0.188	0.19	0.190	0.190							

* value obtained by taking into account the detection efficiency of the photocathode.

(a) Threshold PES by electron attachment [16]
(b) Series limit [20]
(c) optical spectroscopy (A - X emission) [23] associated with the X (v =0) term value of 113029 cm^{-1} (14.014 eV) given in ref. [20]
(d) fluorescence results [14] averaged at several excitation photon energy above threshold.
(e) fluorescence results after excitation at 584 Å [24]
(f) PES results at λ = 584 Å [25]
(g) Calculated Franck-Condon factors for the ionization transition [26]

The appearance potential of the $A^2\Pi$ state is slightly lower (~ 14 m eV) than the previously established value (see table I) while the vibrational spacing between v = 0 and v = 1 is the same within the experimental error. This small discrepancy should be explained by differences in experimental technique or analysis. The possibility of systematic shift in the energy

scale is not plausible because our observed autoionization peaks coincide with the locations of the Rydberg states.

The vibrational partial cross sections at threshold show good agreement for v = 0 and v =1 with the PES results at λ = 584 Å and with the theoretical FCF for the ionization transition [26]. Good agreement is also found with the similar fluorescence results of Judge and Lee[14]. We attribute the small deviation observed for v = 2 between our value and those of the above-mentioned authors to the existence, at the position of the v = 2 vibrational level, of autoionizing structures which, not only prevent clear observation of the corresponding step, but also can interact with direct ionization to this vibrational level.

As can be seen in Fig 2a, the weak peaks observed on the top of the v = 1 and v = 2 vibrational levels coincide with the n = 9 and n = 11 Rydberg states converging to the v = 2 and v = 3 vibrational levels of the $A^2\Pi$ state. We tentatively attributed them to vibrational autoionization of these Rydberg states into the A final state. Other weak peaks can also be ob- observed on the top of v = 0 at energies slightly shifted from the positions of the Rydberg states converging to v = 1. The positions of these peaks are listed in table II with those at higher energy which do not fit in the known Rydberg series [20].

T A B L E II

Locations and widths of some unassigned peaks observed in the $A^2\Pi$ partial cross section near threshold.

Energy (eV)	Wavelength (Å) (± 0.2)	Designation	Intensity	Widths Å (m eV)
16.553	749.0	1	weak	-
16.589	747.4	2	weak	-
16.640	745.1	3	weak	-
16.815	737.3	4	medium	1.7 (39)
16.883	734.4	5	medium	-
16.995	729.5	6	medium	-
17.194	721.1	7	strong	3.4 (81)
17.396	712.7	8	medium	1.7 (41)

The peaks located around the positions of the Rydberg members n = 11, v = 2 and v = 3 (Nr 4 and 6 in table II) are most likely due to unassigned structures since their intensities are relatively high as compared to that of n = 9, v = 2 and v = 3 and since the member n = 10 is not clear in our spectrum (fig. 2a). In addition, the peaks located at 16.883, 17.194 and 17.396 eV (mentioned in table II as 5, 7 and 8), appearing also in the total photoionization cross section (Fig.2b) do not coincide with any assigned structure. The last two ones are broad and are seen to autoionize preferentially into the $A^2\Pi$ partial channel. At higher energy (18-19 eV) clear Fano profiles could be observed in the $A^2\Pi$ partial cross section (Fig. 2a) at the position of the R_{BIII} (n s σ) Rydberg series converging to the $B^2\Sigma^+$ ion state in good agreement with the observation of Ogawa and Ogawa[20]. These Fano profiles are less pronounced either in our total photoionization cross section or in those at higher resolution [18][19]. In particular, the window observed for the n = 4, v = 0 and 1 Rydberg members are very faint in the total photoionization cross section (Fig.2b). The other Rydberg series, n p σ and n p π, appear with similar peak shapes in the two spectra (fig.2a,b). Finally, since the first members of these Rydberg series are clearly resolved it is interesting to calculate their autoionization rate from the half width of each peak in both the $A^2\Pi$ partial cross section and total photoionization cross section at higher resolution [18] (12)

T A B L E A U III

Autoionization widths of some Rydberg states as determined from our $A^2\Pi$ partial cross section (fig. 2a) and the total ionization cross section (fig. 2b). The photon band-width was about 0.4Å (≈ 11meV) FWHM for both spectra and were taken into account.

Wavelengths (Å) (ref. 20)	Energies (eV)	Widths (meV) total ionization this result	Widths (meV) total ionization (ref.18)	Widths (meV) A partial channel	Identification (a)
725.5	17.090	17	15	18	3pσ(0)
716.6	17.302	16	12	22	3pσ(1)
691.0	17.943	14	14	23	3dσ(0)
672.4	18.438	11	5	11	4pσ(0)
670.8	18.482	24	22	27	4pπ(0)
664.9	18.648	11	8	17	4pσ(1)
663.4	18.690	17	20	17	4pπ(1)

(a) The identification as pσ, pπ and dσ are taken from the work of Lindholm [12], the principal quantum number as well as the number in parentheses which is the vibrational level of the convergence limit are from ref. (20).

The widths calculated in the total photoionization cross section (fig. 2a) show good agreement with those obtained from Berkowitz's spectrum ; however, some peaks seem to be broader in the $A^2\pi$ partial channel (see for ex. $3d\sigma$ (0) and $4p\sigma$ (1)). This irregular effect is mostly due to the superposition of these Rydberg with unassigned broader structures.

TABLE IV

Cross sections for low members of Rydberg series converging to the $B^2\Sigma^+$ ion state as deduced from both the total and the $A^2\pi$ partial photoionization cross sections.*

Wavelength (Å)	E (eV)	σ (Ionization) (Mb)	$\sigma(A^2\pi)$ (Mb)	Autoionization branching into the $A^2\pi$ state	Identification
725.5	17.090	22.7 ± 0.5	19.0	0.8	3 pσ (0)
716.6	17.302	8.1	3.8	0.5	3 pσ (1)
672.4	18.438	7.6	5.2	0.7	4 pσ (0)
664.9	18.648	3.2	1.6	0.5	4p σ (1)
670.8	18.482	5.5	5.2	0.95	4p π (0)
663.4	18.690	2.6	2.0	0.8	4pπ (1)
691.0	17.943	3.9	2.8	0.7	3dσ (0)

(a) see the footnote in table III

* These cross sections were deduced from the height of the peak above the continuum which depends on the incident photon bandpass. Here we are dealing with cross sections taken at about 0.4 Å ($\sim$ 10 meV) photon band width. This dependence of the cross sections on the photon bandwidth should not alter the branching ratio determined for autoionization into the $A^2\pi$ states since both spectra have been taken with the same photon bandwidth.

DISCUSSION : Excitation region 16 - 20 eV

Most of the structures observed in this energy range result from the autoionization of the Rydberg states of several series converging to the $B^2\Sigma^+$ ion state. The electronic configuration of Carbon monoxide ground state $X^1\Sigma^+$ is

$$(1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 1\pi^4\ 5\sigma^2)\ ^1\Sigma^+$$

whereas the electronic configurations of the Rydberg series[12] are :

$(4\sigma^{-1}\ ns\sigma)\ ^1\Sigma^+$ (R_B III) ; $(4\sigma^{-1}\ np\sigma)\ ^1\Sigma^+$ (R_B sharp) ;

$(4\sigma^{-1}\ np\pi)\ ^1\Pi$ (R_B diffuse) and $(4\sigma^{-1}nd\sigma)\ ^1\Sigma^+$ (R_B IV)

Therefore the decay of these Rydberg series into the $\tilde{A}^2\Pi$ ion state involves the transition of two electrons induced by the $\frac{1}{r_{12}}$ part of the electroni

This operator has no action on the symmetry of the state and consequently the non-zero matrix elements are those involving the same symmetry for the initial and final states. Thus, the matrix elements for autoionization of these Rydberg series into $A^2\Pi$ are as follows :

$$\langle [4\sigma, k\pi]^1\Sigma^+ | \ | [1\pi, ns\sigma]^1\Sigma^+ \rangle \qquad (a)$$

$$\langle [4\sigma, k\pi]^1\Sigma^+ | \ | [1\pi, np\sigma]^1\Sigma^+ \rangle \qquad (b)$$

$$\langle [4\sigma, k\pi]^1\Sigma^+ | \ | [1\pi, nd\sigma]^1\Sigma^+ \rangle \qquad (c)$$

$$\langle [4\sigma, k\sigma]^1\Sigma^+ | \ | [1\pi, np\pi]^1\Pi \rangle \qquad (d)$$

$$\langle [4\sigma, k\delta]^1\Sigma^+ | \ | [1\pi, np\pi]^1\Pi \rangle \qquad (e)$$

Table 4 gives the autoionization branching ratios for the $p\sigma$, $d\sigma$ and $p\pi$ Rydberg series into the $A^2\Pi$ state which are proportional to the squares of the corresponding matrix elements. The branching ratio for autoionization of the $ns\sigma$ series is not given since these Rydberg states appear in the $A^2\Pi$ partial cross section with Fano profiles which are currently defined by their q and Γ parameters obtained by fitting the experimental shape with the famous Fano[27] formula, and which clearly are not the same for partial and total ionization. The highest branching ratios occur for the autoionization of the $p\pi$ Rydberg series. This may arise from the fact that the decay of the $p\pi$ Rydberg series into the $A^2\Pi$ ionization continuum is associated with two distinct continua, $1\pi^{-1}\ k\sigma$ and $1\pi^{-1}\ k\delta$ (matrix elements d,e) whereas the decay of the σ Rydberg series involves only one continuum for each state. The fact that this autoionization rate from the diffuse Rydberg series ($p\pi$) is larger than for the sharp series in the $A^2\Pi$ cross section has been tentatively attributed by Plummer et al.[2] to the fact that the equilibrium internuclear distance of the diffuse series is larger

* This is implicitly the reason for which we have adopted the identification of Lindholm ($p\pi$ for the diffuse serie) instead that of Betts and McKoy[21] ($p\sigma$ for the diffuse series).

than that of the sharp one.

We now turn back to the autoionization of the nsσ Rydberg series which presents windows at approximately 18.20, 18.41, 18.84 and 19.05 eV; they are more pronounced in the $A^2\Pi$ partial cross section than in the total photoionization cross section. Thus, we expect for these Rydberg states in the remainin $X^2\Sigma^+$ partial cross section a peak shape, i. e. profile parameter q much larger than unity.

Finally, the A threshold region which shows step-like increases and no evidence for the vibrational-type autoionization is very similar to that observed for the $A^2\Pi_u$ state of the isoelectronic N_2^+ molecular ion (Chap. III). This situation is the reverse of that occuring in the case of the open-shell molecular oxygen. The $b^4\Sigma_g^-$ partial photoionization cross section shows in its threshold region several peaks attributed, mostlikely, to vibrational autoionization of the Rydberg series converging to the same state in its higher vibrational level (chap. II). The observation of steps at the positions of the vibrational levels of the O_2^+ , $b\ ^4\Sigma_g^-$ was completely obscured by this autoionization. The reasons for observation (or not) of vibrational autoionization in the partial photoionization cross sections are not yet clear. Recent theoretical investigations[28] in the particular case of N_2^+ ($B^2\ \Sigma_u^+$) partial cross section show that, in the case where no Rydberg state is converging to other ionic state than that considered, the so-called vibrational autoionization is essentially due to the electronic coupling between the N_2^+, $B^2\ \Sigma_u^+$ and $A^2\Pi_u$ ionization continua. However, this theory did not show the reason for which we did not observe vibrational autoionization induced by electronic coupling of the ionization continua in the cases of $A^2\Pi$ of CO^+ and $A^2\Pi_u$ of N_2^+.

EXCITATION ENERGY 19.5 - 23 eV

Both fluorescences ($A^2\Pi$ - $X^2\ \Sigma^+$) and ($B^2\ \Sigma^+$-$X^2\Sigma^+$) could be excited by photons of energy above 19.5 eV and have been shown in Fig. 3 with a photon bandwidth of about 2 Å ($\simeq$ 80 m eV). Since, however, important processes as the threshold photoionization of the $B^2\Sigma^+$ ion state or the weak Rydberg series observed in photoabsorption experiment[29][8][30], occur in this photon energy region, we have reinvestigated this region with improved resolution of about 0.4 Å FWHM ($\sim$ 16 meV). These results are shown in Fig. 3a, b which were put on an absolute scale by comparison to the PES results [1]. The above-mentioned weak series appear in both $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ partial cross sections as faint diffuse bands. They have

been attributed [8][29] to Rydberg series converging to the doubly-excited states of CO^+ which have been observed in the region 22 - 27 eV in the 30 4-Å P E S. To our knowledge, it is the first observation of these Rydberg series around 21.5 eV in photoionization, which means that these Rydberg series are not completely predissociated as previously suggested [30][3]. As a result, the broad band observed around 21,5 eV in the $B^2\Sigma^+$ partial cross section can be attributed to the overlap between these diffuse Rydberg states.

We now turn back to the $B^2\Sigma^+$ threshold region. Three step-like increases can be observed corresponding to the formation of the v = 0, 1 and 2 vibrational levels. The energies of these vibrational levels are thus directly determined as the locations of the half maximum of each step and are listed in Table VI and compared with previously published results. Besides, one can deduce from the height of each step the partial cross section for each vibrational level just at its threshold. These cross sections are given in table VI and their relative values show a fairly good agreement with the calculated FCF for ionization and with the experimental results obtained by PES at higher photon energy. In contrast with the case of N_2^+ (Chap. III) the $A^2\Pi$ partial cross section of CO^+ did not show any striking variation corresponding to the step-like increase in the $B^2\Sigma^+$ partial cross section while in the case of the N_2^+ molecular ion, the $A^2\Pi_u$ partial cross section showed a step-like decrease at the energy of the $B^2\Sigma_u^+$ threshold. The observation of steps at the positions of the vibrational levels of the B state indicates that the formation of this state in the threshold region occurs mostly via direct ionization. This is confirmed by the spectrum of fig. 3b which did not show autoionization structures in this energy range. Especially no clear structures could be observed on the top of the v = 0 and v = 1 steps of the B state and corresponding to the vibrational type autoionization of the Rydberg series converging to the v = 1 and 2 vibrational levels of the B state previously observed in photo absorption experiment [20].

D I S C U S S I O N

The observation of the Rydberg series converging to the doubly-excited states of CO^+ in both $A^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ partial cross sections gives proof that the autoionization is one decay channel of these Rydberg series. On the other hand, one other possible decay channel is the predissociation into neutral fragments which have been observed by Lee et al [30]. Therefore, these double-electron excitation states decay through two competing channels, predissociation and autoionization. This result is to be compared with that holding in the case of the double electron excitation Rydberg states of N_2 converging to the $C^2\Sigma_u^+$ state and which decay through autoionization and predissociation. As we mentioned above, these Rydberg states are diffuse and could explain the broad structure ($\sim$ 2.5 eV) observed between 20 and 22.5 eV. However, we propose another possible explanation

in connection with the enchancement of the $X^2\Sigma^+$ partial cross section observed in P E S [1][2]. These authors have shown a pronounced dip in the $X^2\Sigma^+$ partial cross section in the excitation region(20.5 - 22.5 eV) corresponding to the energy of the broad structure we observed in the $B^2\Sigma^+$ partial cross section. Therefore we tentatively explain this broad structure observed in the $B^2\Sigma^+$ as due to the coupling between the $(5\sigma^{-1}\ f\sigma)$ resonance state and the $B^2\Sigma^+$ ionization continuum. of the same symetry $(^1\Sigma^+)$. A similar coupling between the $(5\sigma^{-1}f\sigma)\ ^1\Sigma^+$ resonance state and the $(1\pi^{-1}k\pi\ )\ A^2\Pi$ ionization continuum is then expected. Our $A^2\Pi$ partial cross section did not show any clear structure which could be attributed to this interaction probably because its intensity is weak as compared to the

T A B L E VI

Ionization thresholds for the formation of the v = 0, 1 and 2 vibrational levels of the $B^2\Sigma^+$ state of CO^+ and their corresponding cross sections obtained at threshold.

Ionization thresholds

	this results		Literature		
	E(eV) ±0.006	± 0.2	(a)	E (eV) (b)	(c)
v = 0	19.664	630.5	19.672	19.65	19.67
1	19.866	624.1	19.880	19.85	19.88
2	20.047	618.5	20.081	20.06	-

Vibrational intensity distribution

	this result (Mb)	this result	(b) exp	(b) cal	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
v = 0	1.2	0.71	0.63	0.688	0.72	0.74	0.74	0.689	0.701
1	0.4	0.24	0.28	0.298	0.28	0.26	0.26	0.248	0.245
2	0.1	0.06	0.08	0.052	-	-		0.052	0.054

(a): Series limits [20] ; (b): P E S at 584 Å [22] ; (c) : Threshold P E S by electron attachement [16] ; (d): F C F calculated by D. L. Albritton reported in ref. (16) ; (e) : Fluorescence experiment [14] ; (f) : F C F calculated by Wacks[26] ; (g) : P E S at 584 Å [25].

$A\,^2\Pi$ ionization continuum and is stretched over a few electron-volts energy region. However, the P E S results showed a broad structure of about 1 Mb around 21.5 eV while the fluorescence results of Lee et al[4] did not show this structure Finally, the validity of the Franck-Condon principle has been proved when the excitation photon energy is largely above the ionization threshold

and 40.8 eV). We consider our results in the case of CO and N_2 (Chap. III), which show good agreement between the relative values of the cross sections of the vibrational levels at threshold (deduced from the heights of the steps) and the F C F calculated for the ionization transition, as proofs for the validity of the Franck-Condon principle just at threshold.

ANNEX I

Estimation of the measured fraction of the $CO^+(A-X)$ emission from the various vibrational levels of the A state. We have taken into account :

i) the FCF for the (A-X) transition

ii) the variation as ν^3 of the emitted photon number, ν being the wave number of the photon.

iii) the variation of the quantum yield of the photocathode with the photon wavelength.

v'v"	$\lambda_{v'v"}$(Å) ref 12	FCF[a] $q_{v'v"}$	ν^3(cm^{-3}) x 10^{12}	$q_{v'v"} x \nu^3$ x 10^{11}	relative number of emitted photons	quantum yield of the photo-cathode[b] (%)	relative number of the measured photons (%)
00	4900.2	0.04243	8.5	3.6	0.106	16.5 ± 5	1.749
1	5487.4	0.15192	6.1	9.2	0.272	10.0 ± 5	2.720
2	6222.8	0.25044	4.1	10.4	0.307	0	0
3	7170.1	0.25212	2.7	6.8	0.201		
4	8436.0	0.17334	1.7	2.9	0.086		
5	10213.0	0.08622	0.9	0.8	0.024		
6	12887.9	0.03207	0.5	0.15	0.004		
		0.98854			1.000		4.469
10	4557.3	0.11341	10.6	12.0	0.315	23	7.2
1	5061.0	0.19284	7.7	14.9	0.391	15	5.9
2	5680.1	0.08100	5.6	4.4	0.115	06	0.7
3	6459.1	0.00055	3.2	0.02	0.00		
4	7468.8	0.09208	2.4	2.2	0.058		
5	8828.8	0.19143	1.5	2.8	0.073		
6	10759.2	0.17642	0.8	1.4	0.037		
7	13707.3	0.09990	0.4	0.4	0.010		
8	18774.4		0.15	< 0.08	0.00		
		0.94763		38.1	0.999		

(a) Calculated by D.L. Albritton and reported in ref (32)

(b) These values are deduced from the quantum efficiency of the RTC X P2020 photomultiplier as given by the manufacturer (see curve in chap. III). The conversion of the quantum effeciency σ_K (mA/Watt)into the quantum yield Y(%) is obtained by the formulae :

$$Y\ (\%) = \sigma_K(\text{mA/Watt}) \times \frac{123.9852}{\lambda(\text{mm})}$$

The relative numbers (%) of measured photon from the higher vibrational levels of the A state of CO^+ have been also obtained by the same way;they are :

	relative numbers (%)
$v'=2$	17.1
$v'=3$	20.5
$v'=4$	21.7
$v'=5$	23.2
$v'=6$	22.4

REFERENCES

(1) J.A.R. Samson and J.L. Gardner, J.Elect. Spectrosc. 8, 35 (1976)

(2) E.W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat, and D.E. Eastman, Phys.Rev. A15, 2339 (1977)

(3) L.C. Lee, J.Phys.B 10, 3033 (1977)

(4) L.C. Lee, R.W. Carlson and D.L. Judge, J.Phys.B 9, 855 (1976)

(5) J.W. Davenport, Phys.Rev.Lett. 36, 945 (1976)

(6) N. Padial, G. Csanak, B.V. McKoy, and P.W. Langhoff, J.Chem.Phys. 69, 2992 (1978)

(7) A.W. Potts and T.A. Williams, J.Elect. Spectrosc. 3, 3 (1974)

(8) L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm and K. Codling, Phys. Scripta 10, 183 (1974)

(9) R. Locht and J.M. Dürer, Chem.Phys. Lett. 34, 508 (1975)

(10) R. Locht, Chem.Phys. Lett. 22, 13 (1977)

(11) J.L. Gardner and J.A.R. Samson, J.Chem.Phys. 62, 1447 (1975)

(12) E. Lindholm, Ark. Fys. 40, 103 (1968)

(13) C. Backs, M. Klewer and M.J. Van Der Wiel Chem.Phys.Lett. 20, 100 (1973)

(14) D.L. Judge and L.C. Lee, J.Chem.Phys. 57, 455 (1974)

(15) B. Ritchie and B.R. Tambe, J.Phys.B 13, L225 (1980)

(16) J.M. Ajello, A. Chutjian and R. Winchell, J. Elect. Spectrosc. 19, 197 (1980)

(17) J.L. Gardner and J.A.R. Samson, J.Elect. Spectrosc. 2, 259 (1973)

(18) J. Berkowitz, Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy (1979) ed. Plenum

(19) P.M. Dehmer and W.A. Chupka, A.N.L. Report 78-65 (1978)

(20) M. Ogawa and S. Ogawa, J.Mol.Spectrosc. 41, 393 (1972)

(21) T. Betts and V. McKoy, J.Chem.Phys. 54, 113 (1971)

(22) D.W. Turner and D.P. May, J.Chem.Phys. 45, 471 (1966)

(23) L.Wallace, Astrophys. J. Suppl. 7, 165 (1962)

(24) K. Monahan and T.S. Wauchop, J. Geophys. Res. 77, 6262 (1972)

(25) J.L. Gardner and J.A.R. Samson, J.Chem.Phys. 60, 3711 (1974)

(26) M.E. Wacks, J.Chem.Phys. 41, 930 (1964)

(27) U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)

(28) A. Giusti-Suzor and H. Lefebvre-Brion, Chem.Phys. Lett. 76, 132 (1980)

(29) K. Codling and W.A. Potts, J.Phys. B 7, 163 (1974)

(30) L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge and M. Ogawa, J.Chem.Phys. 63, 3987 (1975)

(31) L.C. Lee, R.W. Carlson and D.L. Judge, Mol.Phys. 30, 1941 (1975)

(32) R.F. Holland and W.B. Maier, J.Chem. Phys. 56, 5229 (1972)

FIGURE CAPTIONS

(1) Partial photoionisation cross sections for the $A^2\Pi$(a) and $B^2\Sigma^+$ (b) ionic states formation by meansof the (A-X) and (B-X) fluorescence production in the excitation region 16-38 eV (775-325 Å). The incident photon band width was about 2 Å in the whole part of the spectra. ● Samson and Gardner [1], ▼ Plummer et al. [2], —·— Davenport [5], – – – Padial et al. [6].

(2) (a) The $A^2\Pi$ partial photoionization cross section measured by meansof the (A-X) fluorescence production and (b) the total photoionization cross section in the region of the Rydberg series converging to the $B^2\Sigma^+$ state. The excitation photon bandwidth was 0.4 Å FWHM for both spectra. ● Samson and Gardner[1] ; ▼ Plummer et al[2].

(3) Partial photoionization cross sections for (a) $\tilde{B}^2\Sigma^+$; (b) $\tilde{A}^2\Pi$ ionic state formation, by meansof the ($\tilde{B}$-$\tilde{X}$) and ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) fluorescence production. The Rydberg series observed in this region result from double-electron excitation. Their locations and identifications are from Codling and Potts (1974). The upper line designated as U.B. refers to the unclassified bands of these authors which are respectively (a), (b), (c), (d) and (e) ; 164680 cm^{-1} (20.418 eV), 173840 cm^{-1} (21.554 eV), 177840 cm^{-1} (22.050 eV), 180790 cm^{-1} (22.415 eV) and 184820 cm^{-1} (22.915 eV).

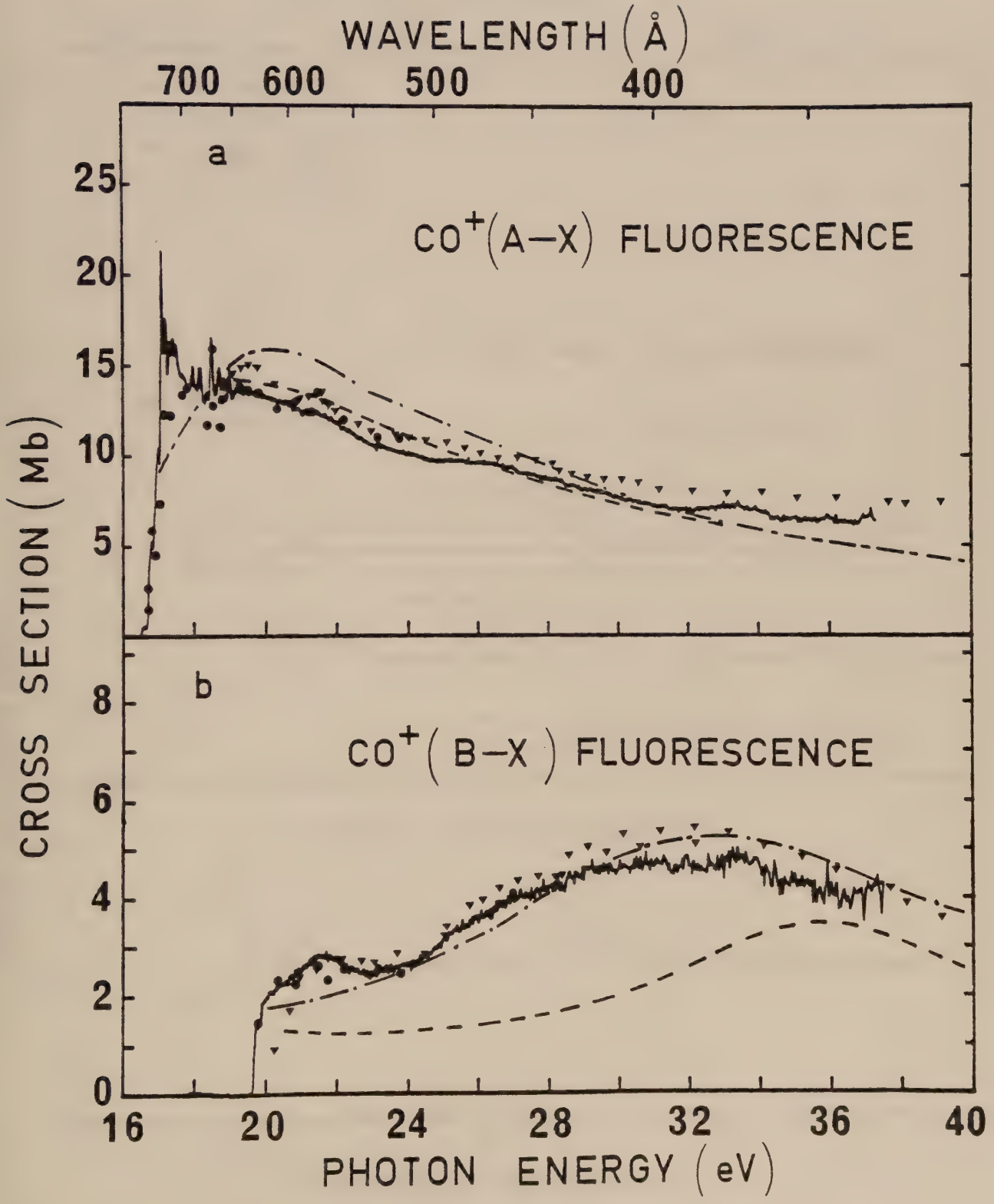

WAVELENGTH (Å)
700
600
500
400
a
$CO^+(A-X)$ FLUORESCENCE
25
20
15
10
5
b
$CO^+(B-X)$ FLUORESCENCE
8
6
4
2
0
CROSS SECTION (Mb)
16
20
24
28
32
36
40
PHOTON ENERGY (eV)

FIGURE 1

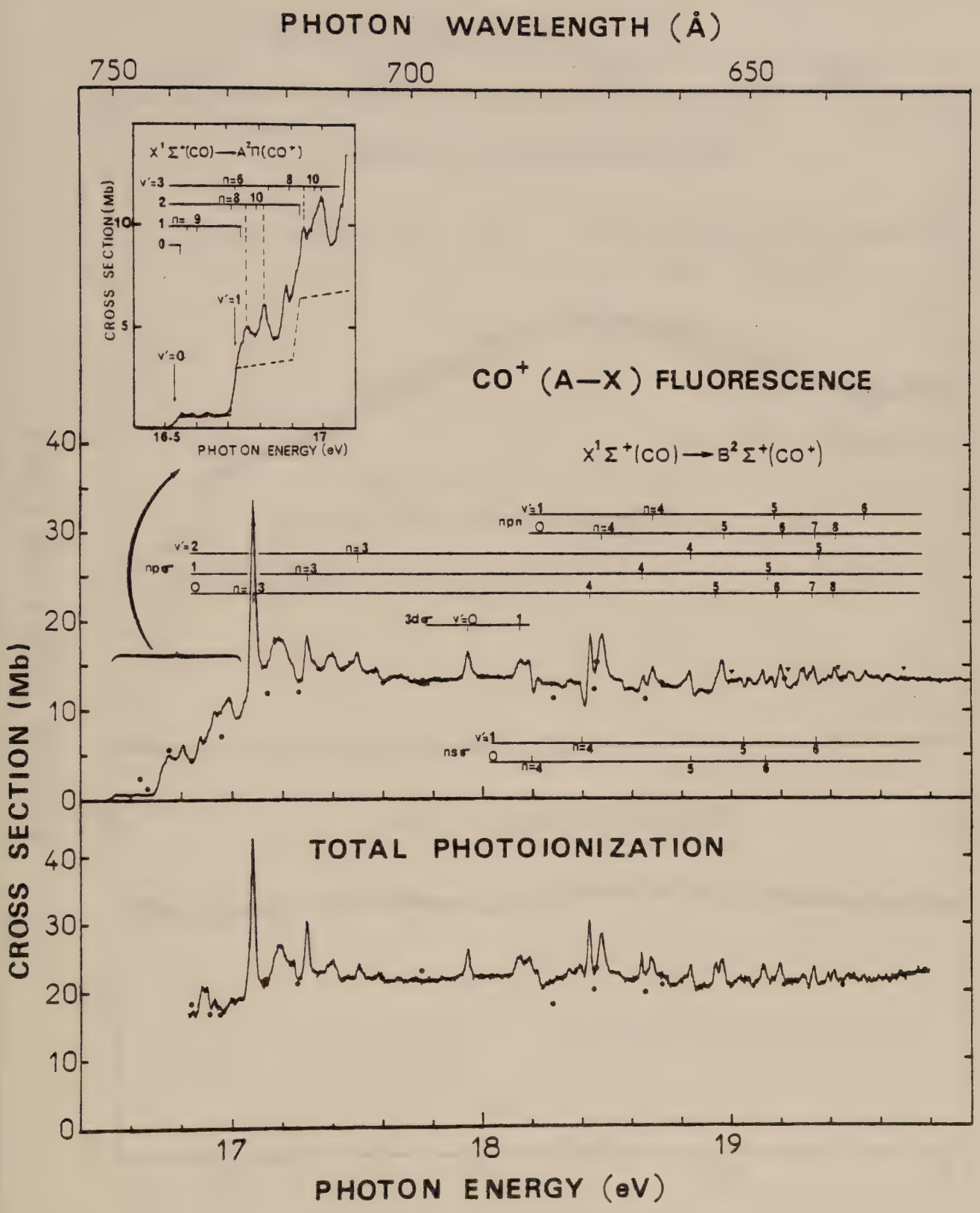

PHOTON WAVELENGTH (Å)
750
700
650
CO+ (A—X) FLUORESCENCE
X1Σ+(CO)—B2Σ+(CO+)
X1Σ+(CO)—A2Π(CO+)
CROSS SECTION (Mb)
PHOTON ENERGY (eV)
TOTAL PHOTOIONIZATION
17
18
19

FIGURE 2

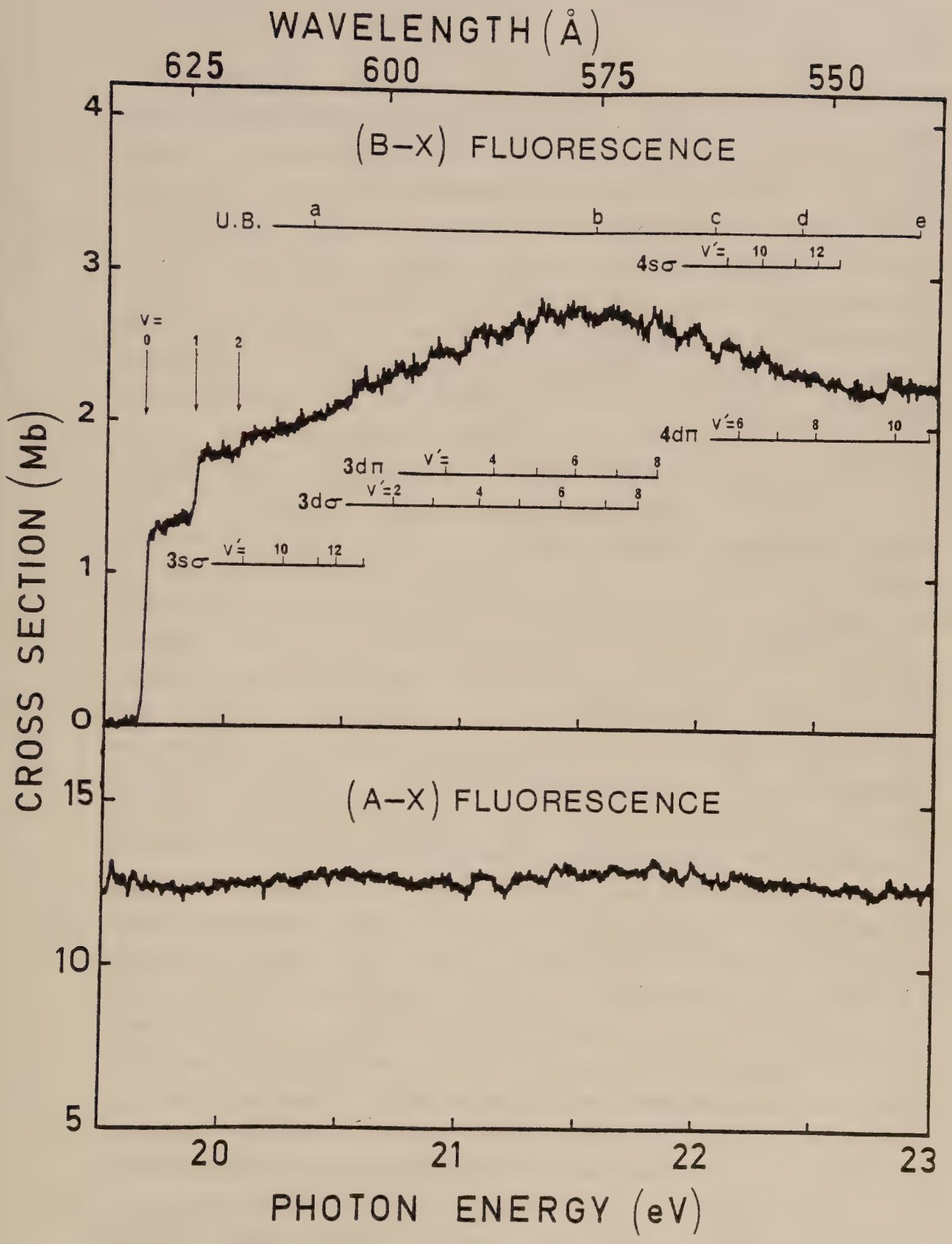

WAVELENGTH (Å)
625
600
575
550
(B–X) FLUORESCENCE
U.B.
a
b
c
d
e
4sσ V'= 10 12
V=
0
1
2
4dπ V'=6 8 10
3dπ V'= 4 6 8
3dσ V'=2 4 6 8
3sσ V'= 10 12
CROSS SECTION (Mb)
4
3
2
1
0
(A–X) FLUORESCENCE
15
10
5
20
21
22
23
PHOTON ENERGY (eV)

FIGURE 3

CHAPITRE V - MOLECULES TRIATOMIQUES

Dans la discussion, au début de ce travail, des processus de désexcitation d'une molécule faisant suite à son excitation par absorption d'un photon dans le domaine du V U V, nous avons vu que la fragmentation de la molécule reste compétitive avec l'ionisation tant que l'énergie du photon n'excède pas de beaucoup le premier potentiel d'ionisation. L'étude de ce processus n'a pas pu être faite dans les chapitres précédents concernant les molécules diatomiques pour la simple raison que les limites de dissociation donnant lieu à des fragments neutres excités pouvant être détectés par notre technique de fluorescence se trouvent à des énergies d'excitation relativement importantes [1] (par exemple, pour N_2 ces limites se trouvent à des énergies supérieures à 20 eV) et le processus de dissociation est très faible. Cependant, dans le cas des molécules polyatomiques, la dissociation donnant lieu à des fragments neutres fluorescents est possible à basse énergie. Dès lors, une région d'énergie d'excitation nous semble particulièrement importante, c'est celle située au-dessus du seuil d'ionisation, où il est possible d'observer et de mesurer directement le rapport de branchement entre l'ionisation directe et la dissociation ou entre l'autoionisation et la prédissociation des états liés. Ce travail est relativement facilité par l'abondance des données concernant les spectres d'émission des molécules et de leurs fragments
Nous rapportons dans ce chapitre les sections efficaces partielles de photoionisation de quelques molécules triatomiques pour former l'ion dans des états fluorescents; de la même façon que dans les chapitres précédents, nous donnons aussi les spectres d'excitation de fluorescence des fragments de dissociation que nous allons appeler, par homogénéité, des sections efficaces partielles de dissociation avec fluorescence (SEPDF), l'un des fragments étant sélectionné dans un état électronique bien défini. Cette technique sera évidemment limitée aux seules voies de dissociation donnant des fragments fluorescents et il ne sera pas possible d'étudier par exemple le rapport de branchement dans la première limite de dissociation, chacun des fragments étant formé dans son état fondamental ou

vers des limites de dissociation où le fragment formé dans état excité évolue par des processus autres que l'émission d'un photon (la prédissociation par exemple). Malgré cette limitation, nous allons voir que le champ d'application de cette technique reste très large tant en ce qui concerne les types de continuums de dissociation que la variété des molécules accessibles.

A - H_2O

La molécule d'eau a été très largement étudiée et la littérature contient beaucoup de renseignements qui la concernent rassemblés surtout dans trois livres [3-5]. Cependant, cela n'a pas empêché le déploiement d'autres efforts dans plusieurs domaines qui ont permis d'avoir des résultats nouveaux sophistiqués de très haute qualité. Ainsi, le spectre de photoabsorption a été enregistré récemment par Gürtler et al.[6] avec une bonne résolution (0.03 Å F W H M) dans le domaine de longueur d'onde d'excitation λ = 1250 - 600 Å utilisant le rayonnement synchrotron à DESY. Ishigoro et al[7] rapportent une étude très détaillée du spectre de photoabsorption mais avec une moins bonne résolution , le domaine d'excitation étant légèrement déplacé vers les courtes longueurs d'onde (1130 - 500 Å). Finalement, Connerade et al.[8] ont étudié récemment les structures rotationnelles de plusieurs bandes d'absorption autres que celle déjà étudiée par Johns [20] à λ = 1240 Å. D'autre part, les spectres de photoabsorption et de photoionisation ont été mesurés par Katayama et al.[9] dans un large domaine d'excitation (1050 - 580 Å) avec la même bande passante, ce qui a permis d'en déduire la section efficace de dissociation en neutres[(a)] (en négligeant la fluorescence moléculaire qui, d'ailleurs, n'a pas été observée) ;

$\sigma_n = \sigma_a - \sigma_i$, où σ_a et σ_i

[(a)] Ces résultats ainsi que ceux de la réf. (7) enregistrés avec une résolution moyenne d'environ 0,3 - 0,5 Å F W H M permettent une comparaison plus facile de nos résultats spectre d'absorption et cela à cause de la résolution com-

représentent respectivement les sections efficaces d'absorption et de photoionisation. En outre, les sections efficaces de photoionisation avec analyse en masse ont été également enregistrées avec une très bonne résolution[10] [11] (0.07 et 0.14 Å F W H M) depuis le seuil d'ionisation jusqu'à 600 Å. Enfin, les niveaux vibrationnels des premiers états électroniques de l'ion H_2O^+ sont connus actuellement avec une très grande précision (1 à 2 meV) par la spectroscopie de photoélectrons à très haute résolution [13] [14]. Cependant, malgré cette accumulation de résultats expérimentaux, d'autres types de résultats, très importants à notre avis, manquent ; ainsi ceux consacrés à l'étude des sections efficaces partielles de photoionisation pour former l'ion H_2O^+ dans un état électronique bien déterminé, sont, à notre connaissance, rares et fragmentaires. L'obtention de ces sections efficaces permet d'atteindre, dans le cadre de l'approximation de Koopmans, la force d'oscillateur associée à l'arrachement d'un électron de chacune des orbitales moléculaires par un photon d'énergie variable. D'autre part, la dissociation de la molécule d'eau, observée dans un domaine d'excitation où plusieurs limites de dissociation sont énergétiquement autorisées, montre que la limite OH ($X^2\Pi$) + H (1s) est prédominante[38]. La formation de la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) est assez facile à mettre en évidence par la fluorescence du fragment OH et permet de déterminer le rapport de branchement pour la dissociation dans cette limite. Lee[18b] avait mesuré ce rapport de branchement depuis le seuil de formation de la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) jusqu'à λ = 1050 Å et a trouvé que ce rapport est toujours faible. La poursuite de ce travail et son extension au domaine, d'excitation de courtes longueurs d'onde présente un intérêt certain surtout si la source d'excitation peut être accordée en énergie.

Nous rapportons, dans ce paragraphe, la section efficace relative de formation du fragment OH dans son premier état excité $A^2\Sigma^+$ par dissociation de la molécule H_2O par impact de photons d'énergie variant dans un large domaine : 9,1 - 35 eV. D'autre part, nous avons mesuré la section efficace partielle de formation de l'ion H_2O^+ dans l'état $\tilde{A}^2A_1$

depuis son seuil jusqu'à 35 eV, qui sera comparée à d'autres résultats expérimentaux et aux récents calculs théoriques.

A.1. SECTION EFFICACE PARTIELLE POUR LA DISSOCIATION DANS LA LIMITE OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s)

Le processus de photodissociation étudié peut être représenté par la réaction suivante :

$$H_2O + h\nu \longrightarrow (H_2O)^* \longrightarrow OH\ (A^2\Sigma^+) + H\ (1s) \qquad (1)$$

$$OH\ (A^2\Sigma^+) \longrightarrow OH\ (X^2\Pi) + h\nu' \qquad (2)$$

dans laquelle $h\nu$ et $h\nu'$ représentent les énergies des photons d'excitation et de fluorescence du fragment OH respectivement. Dans notre expérience, nous mesurons le nombre de photons de fluorescence N_f en fonction de l'énergie du photon incident. La section efficace relative σ_r de production de la fluorescence OH (A-X) sera obtenue en divisant N_f par le nombre de photons incidents :

$$\sigma_r = \frac{N_f}{\varphi}$$

φ se mesure directement sur un photomultiplicateur (P.M.) sensible dans le visible, placé face au faisceau incident et derrière une fenêtre de verre revêtue d'une couche mince de salicylate de sodium (voir figure appareil chapitre III). D'autre part, dans l'approximation où la fluorescence est la voie de désexcitation prédominante du fragment OH dans l'état $A^2\Sigma^+$ (39), cette section efficace de production de la fluorescence OH (A - X) par photodissociation de H_2O est équivalente à celle de dissociation dans la limite OH (A) + H (1s).

Pour des raisons purement techniques, nous avons séparé le domaine d'excitation en deux régions : 9,1 - 14,6 eV et 12 - 35 eV. En effet, le spectre d'émission de OH (A-X)

est observé dans le domaine spectral 2800 - 3300 Å et notre P.M. XP 2020 est plus sensible aux photons de ces longueurs d'onde que le P.M. 56 SBUVP. Il est donc souhaitable d'utiliser le P.M. XP 2020 pour mesurer l'émission OH (A - X) ; cependant, la photocathode de ce P.M. est sensible aux photons dont la logueur d'onde est située dans un large domaine[17] (2800 - 6000 Å) et ne peut pas être utilisée pour la mesure de l'émission OH (A - X) quand l'énergie du photon incident permet d'exciter d'autres émissions qui se produisent dans un domaine où le P.M. XP 2020 est sensible (par exemple H_2O^+, $(\tilde{A}-\tilde{X})$). Les seuils énergétiques des processus donnant lieu à une émission dans le domaine $\lambda\lambda$: 1600 - 6000 Å par excitation de la molécule d'eau dans son état fondamental sont donnés dans le tableau 1. Les énergies des limites de dissociation sont calculées à partir de l'énergie de dissociation de la molécule d'eau dans son état fondamental ;

D_o° (H-OH) = 5.118±0.01 eV[5], et des énergies d'excitation du radical OH[15].

A.1.1. région d'excitation 1360 - 850 Å (9,1 - 14,6 eV)

La fluorescence OH (A-X) est la seule possible quand on excite la molécule d'eau avec des photons dans ce domaine de longueur d'onde ; nous avons donc utilisé le P.M. XP 2020 pour la mesure du nombre de photons émis. La figure 1 montre le nombre de photons normalisés au flux de photons incidents en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La section efficace relative ainsi obtenue est mise en échelle absolue par comparaison à la valeur donnée par Lee et al[8a] à λ = 1335.7 Å (σ = 0.29 Mb). Les valeurs de la section efficace données par ces auteurs à d'autres longueurs d'onde sont aussi montrées sur cette figure. Certaines de ces valeurs sont en bon accord avec nos résultats tandis que d'autres s'en écartent nettement. La section efficace de production de la fluorescence OH (A-X) mesurée par Lee utilisant le rayonnement synchrotron[18b] (non montré sur la figure 1, voir référence 18b) ne présente pas de différence appréciable par rapport à

TABLEAU 1

Seuils énergétiques des processus de dissociation donnant lieu à des émissions dans le domaine spectral étudié. D'autres seuils de dissociation ou d'ionisation sont aussi montrés pour la discussion

Produits	Energies (eV)	λ excitation (Å)	Transition	Domaine de fluorescence (Å)
$OH(X^2\Pi) + H(1s)$	$5,118 \pm 0,010$ [a]	2422		
$OH(A^2\Sigma^+) + H(1s)$	9,136 [b]	1357	A-X	2800-3300 [d]
$OH(B^2\Sigma^+) + H(1s)$	13,599 [b]	913,1	B-A	3870-5500 [d]
$OH(C^2\Sigma^+) + H(1s)$	16,054	772,3	C-A	2450-2550 [d]
$OH(X^2\Pi) + H(n=2)$	15,303	810,2	Ly α	1215,7
$+ H(n=3)$	17,203	720,7	Ly β	1025,8
			Balmer α	6562,8
$+ H(n=4)$	17,863	694	Ly γ	972,54
			Balmer β	4861
$+ H(n=5)$	18,163	682,6		
			Ly δ	
			Balmer γ	4340,5
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$	4,98 [f]			
$+ O(^1D)$	6,947			
$H_2(a^3\Sigma_u^+) + O(^3P)$	17,04 [b]	727,6	a-b	1600-5000 [g]
$H_2O^+(\tilde{X}^2B_1)$	12,615 [c]	982,8		
$H_2O^+(\tilde{A}^2A_1)$	13,839 [c]	895,9	$\tilde{A}$-$\tilde{X}$	4000-7500 [e]
$H_2O^+(\tilde{B}^2B_2)$	16,973 [c]	730,5	$\tilde{B}$-$\tilde{A}$	
$OH^+(X^3\Sigma^-) + H(1s)$	18,108 [b]	688,1		
$OH^+(A^3\Pi) + H(1s)$	21,483 [b]	577,1	OH^+(A-X)	

(a) : réf. (5) ; (b) : réf. (5) et (15) ; c : (13) ; (d) : réf.(16) ; (e) : réf. (22) ; (f) : réf (3) ;(g) : réf. (2).

notre spectre dans la région commune ($\lambda\lambda$: 1050 - 1350 Å). En particulier, les structures observées dans la région 1250 - 1360 Å (Fig. 1) et attribuées à la transition :

$$3a_1 \longrightarrow \begin{cases} 3\,sa_1\,,\ {}^1A_1 \\ 4\,a_1\,,\ \tilde{B}\,{}^1A_1 \end{cases}$$

sont identiques à celles publiées par Lee[186] et ne seront pas commentées ici. Les différences qui sont observées entre notre spectre et celui de Lee concernent surtout les hauteurs relatives des pics dans la région 1050 - 1250 Å et résultent probablement de la différence entre les bandes passantes d'excitation dans les deux spectres (1 Å FWHM dans notre spectre au lieu de 2 Å dans celui de Lee). Les positions des séries de Rydberg montrées sur la figure 1 sont celles données en spectroscopie de photoabsorption [6] [19] et coincident bien avec les structures observées dans notre spectre. Les pics observés autour de λ = 1200 Å présentent tous deux maximums séparés de $\sim$ 19 meV en bon accord avec les spectres de photoabsorption à haute résolution [6] [19] ; Gürtler avait montré que cette forme est due à la distribution des raies rotationnelles à l'intérieur de chaque bande. Ces séries de Rydberg observées dans la région 950 - 1250 Å ont été attribuées à l'excitation d'un électron à partir de la dernière orbitale occupée. La configuration électronique de l'état fondamental est :

$$(1a_1)^2\ (2a_1)^2\ (1b_2)^2\ (3a_1)^2\ (1b_1)^2,\ \tilde{X}\ {}^1A_1$$

et les transitions vers les différentes séries de Rydberg sont :

$1b_1 \longrightarrow$ ns ; npa$_1$; npb$_1$; nda$_1$; nda$_2$; ndb$_1$; nda$_1$. Cependant aucune bande pouvant être attribuée aux transitions $1b_1 \longrightarrow 4s$ (10.64 ev)[6] ou $1b_1 \longrightarrow$ 5 s n'a été observée dans notre spectre. D'autre part, seuls les premiers membres (n = 3) de ces séries apparaissent dans des niveaux vibrationnels excités ; en particulier, les états 3pa$_1$ et 3pb$_1$ présentent plusieurs états de vibration correspondant à l'excitation de l'élongation symétrique et de la vibration de flexion . Or l'orbitale ($1b_1$) de l'eau est celle non liante

construite entièrement sur l'orbitale 2p de l'oxygène perpendiculaire au plan de la molécule[24], on s'attend donc à ce que l'excitation d'un électron à partir de cette orbitale ne change pas la géométrie de la molécule. Bell[19] avait attribué cette variation de la géométrie de la molécule à un caractère légèrement liant de cette orbitale b_1 dû à un certain mélange avec les orbitales 2p des atomes d'hydrogène; le spectre de photoélectron à haute résolution[14] montre que les premiers niveaux de vibration de l'état $\tilde{X}^2B_1$ sont significativement peuplés, ce qui confirme l'explication avancée par Bell. La comparaison des structures observées dans notre spectre (fig. 1) à celles observée en spectroscopie de photoabsorption[6] dans la région 1000 - 1250 montre que certains pics n'apparaissent pas dans notre spectre[21]. Il s'agit des états de Rydberg $3da_2$ (λ = 1122, 9 A), $4pb_1$ (λ = 1084,5 Å) et un pic non attribué observé à λ = 1067 Å. D'autre part, le rendement quantique de fluorescence

$$\eta_f = \frac{\sigma_f}{\sigma_a}$$

où σ_f est la section efficace de production de fluorescence (fig. 1) varie de façon appréciable d'un état de Rydberg à un autre. Ce rendement quantique, obtenu en comparant la hauteur des pics dans notre spectre (figure 1) à celle du spectre de photoabsorption à résolution comparable[7], est donné dans le tableau 2. Il est clair que le rapport de branchement pour la dissociation dans la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) présente un maximum vers λ = 1115 A (11.122 eV) qui correspond à l'excitation de l'état de Rydberg $(1b_1)^{-1}$ 3 da_1, $^1B_1$; l'autre état de Rydberg de même symétrie à λ = 1128,2 Å se dissocie aussi vers cette limite mais avec un rendement plus faible (tableau 2), ce qui laisse prévoir un processus de dissociation différent pour chacun de ces états. De même, les autres états de Rydberg observés à plus courtes longueurs d'onde et convergeant vers la même limite d'ionisation ($\tilde{X}^2B_1$ de H_2O^+) présentent un rendement de dissociation dans la limite OH (A) + H (1s) presque constant mais beaucoup plus faible que pour les états $3da_1$ et 3 da_1' (environ la moitié). En vue

TABLEAU 2

Rendement quantique de dissociation dans la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) déterminé à partir de notre spectre de production de fluorescence OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) en comparant au spectre de photoabsorption pour les états de Rydberg observés dans la région 1000 - 1150 Å.

Etats de Rydberg[a]	Energie[a] E (eV)	Longueur d'onde λ (Å)	Intensité[b] σ (Mb)		Rendement quantique ρ (%)	
			nos résultats OH (A)	absorption[c]	nos résultats[d]	Lee[18]
$3da_1$	10,990	1128,2	109	15,15	7,2	
$3\,da_1'$	11,122	1114,8	1,57	16,97	9,2	
$4pa_1$	11,374	1090,1	0,48	12,73	3,8	6.7
$3da_1$ (10)	11,390	1088,5	0,41	9,70	4,2	
$4da_1$	11,729	1057,1	0,69	17,58	3,9	4
$4db_1$	11,770	1053,4	0,63	16,97	3,7	
5 d	12,061	1028,0	0,64	16,97	3,8	
6 d	12,235	1013,4	0,33	11,52	2,9	

(c) réf. (7) normalisé à la réf. (6) pour les valeurs absolues.

(a) réf. (6) ; (b) Cette intensité a été représentée par la hauteur du pic; cela ne doit pas entraîner une erreur notable dans la détermination du rendement quantique (valeur relative) dans la mesure où compare les intensités des mêmes états de Rydberg observés dans deux expériences où les bandes passantes sont sensiblement les mêmes.

(d) l'erreur sur ces valeurs peut être très grande à cause des normalisations en échelle absolue de notre spectre et de celui de la réf. (7); cependant l'erreur relative entre ces valeurs est faible et nous l'estimons $<$ 10% de ces valeurs.

d'obtenir des valeurs absolues du rendement quantique, nous avons normalisé le spectre de photoabsorption d'Ishiguro et al.[7] à celui de Gürtler[6] à $\lambda = 1057$ Å, ce qui aura pour conséquence d'introduire une erreur ($\sim 5\%$) sur la valeur absolue de η_f ; dans ce cas, l'erreur sur ces valeurs absolues sera surtout due à celle introduite par la mesure de la valeur absolue de la section efficace de fluorescence[18] estimée par ces auteurs à $\pm$ 30%. Cependant, la conclusion la plus importante à notre avis qu'on peut tirer de ce tableau est la variation du rapport de branchement des différents états vis-à-vis de la dissociation en OH (A) + H (1s) qui ne peut s'expliquer que par l'existence de mécanismes de dissociation spécifiques à chacun de ces états excités. Stief et al.[25] avaient estimé le rendement quantique pour former OH + H (1s) par photodissociation de la molécule d'eau à 89% dans la région 1050 - 1450 Å et celui pour former $H_2 + O(^1D)$ à 11% ; le rendement quantique de dissociation dans la limite OH (A) + H (1s) étant inférieur à 9%, on en déduit que la dissociation se fait surtout vers la limite OH (X) + H (1s) avec un rendement supérieur à 80%. Les mécanismes de dissociation des états $\tilde{A}\,^1B_1$ et $\tilde{B}\,^1A_1$ dans le domaine d'énergie < 10 eV ont été très largement étudiés par plusieurs auteurs[26] [38]. Sans entrer dans les détails de ces processus de dissociation qui sont, à notre avis, assez complexes et qui seront traités à part, nos résultats expérimentaux appellent quelques observations .

a) Le fait que le rendement de dissociation dans la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) a approximativement la même valeur ($\sim 4\%$) pour tous les états de Rydberg observés entre 1000 Å et 1100 Å laisse prévoir un mécanisme de prédissociation identique pour l'ensemble de ces états de Rydberg. D'autre part, ces états, étant formés par l'excitation d'un électron à partir de l'orbitale $1b_1$, non liante, ils doivent avoir une conformation identique à celle de l'état fondamental (d'ailleurs, l'état de $\tilde{X}^2B_1$ de H_2O^+ qui est la limite de ces séries de Rydberg a une conformation très similaire à celle de l'état

fondamental de H_2O) et leur maximum de Franck-Condon doit se situer autour du niveau vibrationnel fondamental pour les trois modes de vibration. Dans ces conditions, l'état prédissociant doit intersecter ces états de Rydberg dans la zone de Franck-Condon. La figure 2 montre que l'état $\tilde{B}^1A_1$ peut être raisonnablement considéré comme étant l'état en question, d'autant plus que le rapport de branchement de dissociation de cet état dans la limite OH (A) + H (1s) est du même ordre de grandeur que celui observé dans notre cas. En effet, l'état $\tilde{B}^1A_1$, qui est obtenu par excitation d'un électron à partir de l'orbitale liante $3a_1$ vers celle antiliante $4a_1$, est linéaire dans sa conformation d'équilibre ; il devient $^1\Pi_u$ dans cette conformation[28] et doit se corréler à la limite OH ($X^2\Pi$) + H (1s). Cependant, dans le groupe de symétrie C_s, cet état devient de symétrie $^1A'$ (tableau 3) et est plutôt corrélé à la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) (voir figure 2). Le fait que la dissociation de la molécule H_2O produit surtout OH (X) et très peu de fragments OH dans l'état excité $A^2\Sigma^+$ a permis de conclure[26] [38] que cette dissociation a lieu à partir de la conformation linéaire et, avec une très faible proportion, à partir de l'état $\tilde{B}^1A_1$ ($^1A'$). Dans cette dernière dissociation, il est bien connu[26] [38] que le fragment OH est formé dans l'état $A^2\Sigma^+$ dans les niveaux rotationnels très excités. L'énergie totale gagnée pendant la dissociation (excès d'énergie du photon incident par rapport à la limite de dissociation) est dissipée sous forme d'énergie cinétique de l'atome d'hydrogène et énergie de rotation du fragment OH[(a)], résultant de la torsion de OH induite par la variation de l'angle HOH pendant la dissociation. Ainsi, compte tenu de ces résultats, on se trouve amené à la question suivante : est-ce que la décroissance du rapport de branchement de dissociation dans la limite OH (A) à mesure que l'énergie augmente (tableau 2)

[(a)] une discussion détaillée de ce processus de dissociation est donnée dans la réf. (29), voir aussi réf (5) pp96,97.

TABLEAU 3

Corrélation entre les états du groupe de symétrie C_{2v} et ceux du groupe C_s de plus basse symétrie (d'après réf. 3, p. 577).

C_2	C_s (σ (yz) → σ)
A_1	A'
A_2	A"
B_1	A"
B_2	A'

TABLEAU 4

Distribution de l'excès d'énergie en énergie rotationnelle du fragment OH ($A^2\Sigma^+$, v = 0) et en énergie cinétique de l'atome d'hydrogène pour 3 valeurs du paramètre d'impact b [a] (voir appendice 1).

		b = 2 u.a. [c]		b = 4 u.a.		b = 6 u.a.	
J	$E(J)_{cm^{-1}}$ [b]	$E_c(H)$	$E_{tot}=E_c+E_n$	$E_c(H)$	E_{tot}	$E_c(H)$	E_{tot}
10	1858	1740	3598	435	2293	193	2051
11	2229	2088	4317	522	2751	232	2461
12	2634	2468	5102	617	3251	274	2908
13	3072	2879	5951	720	3792	320	3392
14	3543	3322	6865	831	4374	369	3912
15	4048	3797	7845	949	4997	422	4470
16	4586	4303	8889	1076	5662	478	5064
17	5157	4841	9998	1210	6367	538	5695
18	5761	5410	11171	1353	7114	601	6362
19	6399	6012	12411	1600	7999	668	7067
20	7069	6644	I3713	1661	8730	738	7807
21	7772	7309	15081	1827	9599	812	8584
22	8507	8005	16512	2001	10508	889	9396
23	9275	8733	18008	2183	11458	970	10245
24	10076	9492	19568	2373	12449	1055	11131
25	10909	10283	21192	2571	13480	1143	12052
26	11774	11106	22880	2777	14551	1234	13008
27	12672	11960	24632	2990	15662	1329	14001
28	13601	12846	26447	3212	16813	1427	15028
29	14562	13763	28325	3441	18003	1529	16091
30	15555	14713	30268	3678	19233	1635	17190
31	16580	15694	32274	3924	20504	1744	18324
32	17636	16706	34342	4177	21813	1856	19492
33	18723	17 51	36474	4438	23161	1972	20695
34	19841	18826	38667	4707	24548	2092	21933
35	20990	19934	40924	4984	25974	2215	23205

(a) toutes les énergies sont exprimées en cm^{-1}

(b) $E(J) = B_o J(J+1) - D_o J^2 (J+1)^2$, avec $B_o = 16{,}916\ cm^{-1}$ et $D_o = 2{,}04 \times 10^{-3}\ cm^{-}$ (16)

(c) La distance R_{O-H} dans l'état $A^2\Sigma^+$ étant de 1,93 u.a., cette valeur de b peut être considérée comme la valeur minimale du paramètre d'impact.

t être attribuée à la formation du fragment OH ($A^2\Sigma^+$) dans des niveaux rotationnels très excités ($J \gtrsim 23$), lesquels sont prédissociés (15) et ne peuvent pas être observés dans un spectre de production de la fluorescence OH (A - X) ?. Ou bien que cette décroissanc est tout simplement due à un écart par rapport à la zone de F - C de l'intersection de la surface d'énergie potentielle $^1A'$ qui conduit à OH (A) et des surfaces correspondant aux états de Rydberg à mesure que l'énergie du photon incident augmente ? Le calcul théorique des surfaces d'énergie potentielle ainsi que l'étude des trajectoires de dissociation sur ces surfaces est indispensable pour comprendre la désexcitation de la molécule d'eau dans ces états de Rydberg. La connaissance de la distribution rotationnelle du fragment OH(A obtenue en excitant la molécule d'eau avec des photons correspondants aux maximums de fluorescence dans ce domaine d'énergie peut être elle aussi d'une grande importance afin d'éclaircir ce processus de dissociation. Le tableau 4 donne la distribution de l'excès d'énergie en énergie de rotation du fragment OH supposé à l'état v = 0 et en énergie cinétique de l'atome d'hydrogène et cela en considérant trois valeurs pour le paramètre d'impact (fig. 3 et appendice 1). Ce tableau montre que l'énergie cinétique de l'atome d'hydrogène nécessaire pour induire une énergie rotationnelle donnée est proportionnelle à l'inverse du carré du paramètre d'impact b ; ou, en d'autres termes, l'énergie totale disponible se dissipe de plus en plus en énergie rotationnelle de OH à mesure que le paramètre d'impact augmente. Le paramètre d'impact ne devant pas dépasser certaines valeurs ($2 \leq b \leq 6{,}6$ u.a.(29)), il est raisonnable de penser que l'excès d'énergie disponible va se transformer en énergie de rotation. En effet, nous montrons dans le tablea 5 (dernière colonne) que si le maximum de la distribution rotationnelle est fixé à une certaine valeur (par ex. $J_{max} = 22$, $b = 6{,}6$ u.a., $E_{tot} = 8300\ cm^{-1}$ (29)), d'autres paramètres obtenus à des énergies de photon supérieures auront des valeurs inférieures à la distance d'équilibre O - H, ce qui est absurde D'autre part, le tableau 5 montre les différents états de Rydberg pour lesquels nous avons déjà donné un rendement quantique de fluorescence (tableau 2) avec les excès d'énergie correspondant au maximum de la distribution rotationnelle pour les 3 valeurs de b. Il est clair d'après le tableau 5

TABLEAU 5

Excès d'énergie disponible dans la photodissociation des états de Rydberg pour former OH ($A^2\Sigma^+$, v = 0) dans le domaine d'énergie 11-12,5 eV. Les rendements quantiques de fluorescence obtenus à ces maximums d'absorption sont aussi indiqués pour la discussion. La dernière colonne donne le paramètre d'impact dans le cas où le maximum de la distribution rotationnelle de OH est fixé à J_{max} = 22. Les autres colonnes montrent la variation de la répartition de l'excès d'énergie disponible en énergie de rotation de OH et énergie cinétique de H pour trois valeurs du paramètres d'impact.

	Energie (eV)	Excès d'énergie disponible(b) cm^{-1}	maximum de la distribution rotationnelle(c) J_{max} = 22 ; E_r = 8584 cm^{-1}							
			b = 2u.a.		b = 4 u.a.		b= 6 u.a.			
			J_{max}	$E_r(J_{max})$	J_{max}	$E_r(J_{max})$	J_{max}	$E_r(J_{max})$	E_c (H)(d)	b (u.a.)
$3da_1$	10,990	14679	21	7772	26	11774	28	13601	6095	2,3
$3da_1$	11,122	15744	21	7772	27	12672	29	14562	7160	2,1
$4pa_1$	11,374	17776	23	9275	29	14562	30	15555	9190	1,9
$3da_1$ (10)	11,390	17905	23	9275	29	14562	30	15555	9321	1,9
$4da_1$	11,729	20640	24	10076	31	16580	33	18723	12056	1,6
$4db_1$	11,770	20970	25	10909	31	16580	33	18723	12386	1,6
5d	12,061	23317	26	11774	33	18723	35	20990	14733	1,5
6d	12,235	24721	27	12672	34	19841	35		16137	1,4
d	12,615	27786	28	13601	35		35		19202	1,3

(a) réf (6)

(b) Ces valeurs sont déterminées à partir de la différence entre l'énergie du photon incident (2ème colonne) et celle de la limite de la limite de dissociation en OH ($A^2\Sigma^+$) + H(1s) = 9,170 eV ; (1eV = 8065,5 cm^{-1}).

(c) Ce maximum est déduit à partir du tableau 4. La valeur b = 2u.a. correspond approximativement à la distance d'équilibre de OH, $A^2\Sigma^+_u$ (R_e = 1,91 u.a.(15))

(d) Cette valeur est la différence entre l'énergie disponible (3ème colonne) et l'énergie dissipée en rotation OH.

que même dans le cas où l'excitation rotationnelle de OH est défavorisée (b = 2u.a), le maximum de la distribution rotationnelle est déplacé vers les grandes valeurs de J. Un calcul simple montre que si la distribution rotationnelle suit la loi de Boltzmann avec un maximum autour de J = 30, environ 60% de la population de OH ($A^2\Sigma^+$, v = 0) par photodissociation de H_2O se fait dans les niveaux rotationnels prédissociés ($J \gtrsim 23$) et seulement 40% se forme dans les niveaux rotationnels qui fluorescent et qui sont mesurables dans notre expérience. Ce calcul est directement applicable au cas où la prédissociation de H_2O se fait vers des niveaux vibrationnels excités de l'état $A^2\Sigma^+$ de OH ; dans ces cas, l'excès d'énergie disponible doit être diminué de la quantité d'énergie dissipée sous forme de vibration de OH (par ex, 2988,6 cm^{-1} soit 0,370 eV pour v = 1 [16]). La prédissociation de H_2O vers des états vibrationnels excités de OH (A) aura pour conséquence de défavoriser le taux de fluorescence OH (A-X) par rapport à la prédissociation de OH (on peut rappeler ici que, pour v = 1, la prédissociation se fait à partir du niveau rotationnel N = 14 et que les autres niveaux de vibrationnels sont complètement prédissociés [15]). Cela étant, il est très vraisemblable que la décroissance du rendement quantique de fluorescence quand l'énergie du photon incident augmente soit due, en bonne partie, à la formation de niveaux rotationnels prédissociés.

b) L'absence de certains états de Rydberg dans notre spectre de production de la fluorescence OH (A - X) prouve que ces états ne sont pas prédissociés par le même processus que ceux discutés plus haut. Le cas de l'état $4pb_1$ nous semble assez surprenant vu que le premier membre de la série, à savoir $3\ pb_1$, a été observé dans notre spectre. La possibilité d'une prédissociation accidentelle vers d'autres limites nous semble plausible mais elle est assujettie à la condition, outre celles de symétrie, que l'état prédissociant croise l'état de Rydberg ($h\nu$ = 11 - 11,5 eV) dans la zone de Franck-Condon.

c) Les états de Rydberg excités au delà du premier potentiel d'ionisation (λ : 850 - 980 Å) apparaissent dans

notre SEPDF (fig. 1) ; les pics correspondants sont faibles, très denses et sont superposés à une large bande. Ils apparaissent aussi dans la section efficace de photoionisation[10] [11] et correspondent vraisemblablement aux transitions $3a_1 \longrightarrow 4s$ et $3a_1 \longrightarrow 4p$[6] (voir figure 1 et figure 4). Il est intéressant de comparer le rendement quantique de dissociation vers les différentes limites de dissociation au-dessus et en-dess du seuil d'ionisation. Notre technique de mesure de la fluorescence OH (A - X) nous permet de déterminer ces rendements vers la limite OH (A) + H (1s). Nous avons choisi un état de Rydberg assez fortement excité ($\lambda \sim 925$ Å) pour lequel nous avons mesuré une section efficace (assimilée à la hauteur du pic au dessus du continuum sous-jacent d'environ 0,115 Mb et celle vers le continuum à la même énergie à 0,200 Mb. La comparaison de ces valeurs à celles déduites à partir des sections efficaces totale de dissociation en neutres[9], respectivement 4,8 Mb et 12,3 Mb pour l'état de Rydberg et le continuum, permet d'avoir une estimation des rapports de branchement de la photodissociation vers la limite OH (A) + H (1s) pour l'état de Rydberg et le continuum à la même énergie ; ils sont respectivement 2,4 et 1,6 % . Les valeurs ainsi trouvées montrent que la dissociation vers OH (A) + H (1s) existe au dela du premier potentiel d'ionisation et avec une importance comparable à celle en dessous de ce potentiel.

d) La région du seuil d'ionisation (λ = 982,8 Å) montre clairement une décroissance rapide en marche d'escalier dans notre S E P D F (figure 1) que nous estimons à $0{,}16 \pm 0{,}02$ Mb. Ce phénomène est identique à celui que nous avons mis en évidence récemment dans la section efficace partielle de photoionisation de la molécule d'azote pour former l'état $A^2\Pi_u$ de N_2^+ quand l'énergie d'excitation balaye le seuil de formation de l'état $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ (chap. III). Comme nous l'avons déjà discuté, il est assez difficile d'observer ce phénomène de seuil dans le cas de la molécule d'azote qui nécessite, outre la grande sensibilité aux phénomènes de seuil de la technique utilisée, un balayage en continu de l'énergie d'excitation. Cependant, dans le cas présent où l'ouverture d'une nouvelle voie correspond à la formation de l'ion dans son état fondamental dont la section efficace au seuil est très facile à mesurer par les techniques habituelles (courbe

d'efficacité de photoionisation) et où la décroissance en marche d'escalier se manifeste dans la section efficace de production des fragments qui n'est autre que la section efficace d'absorption en-dessous du seuil d'ionisation et la différence entre l'absorption et l'ionisation au-dessus, il nous semble que ce phénomène de seuil devrait être connu depuis des années. A notre connaissance, ce n'est pas le cas. Cette observation s'explique simplement par la continuité de la section efficace (ou force d'oscillateur) d'excitation de l'électron $1b_1$ quand on passe du domaine des énergies discrètes au continuum. La décroissance observée dans notre S E P D F (figure 1) traduit donc le rapport de branchement juste en-dessous du seuil d'ionisation dans la limite OH (A) + H (1s) des états de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{X}^2B_1$ de H_2O^+. La section efficace d'ionisation juste au dessus du seuil est $\sigma_i = 5.3$ Mb[9] et le rendement de fluorescence OH (A - X) par la dissociation dans la limite OH (A) + H (1s) sera d'environ 3%, ce qui est compatible avec les résultats à plus basse énergie (tableau 2). Cette faible valeur de 3% à laquelle correspond un taux de dissociation dans la limite OH(A) + H(1s) d'environ 10% si l'on tient compte de notre interprétation de la diminution du rendement de fluorescence laisse prévoir une diminution en marche d'escalier plus importante en valeur absolue dans les autres canaux de dissociation énergétiquement autorisés et surtout OH($X^2\Pi$) + H (1s).

A.1.2. Région d'excitation 12 - 35 eV

Comme nous l'avons dit plus haut, la mesure de la production de la fluorescence OH (A - X) dans ce domaine d'énergie nécessite l'utilisation d'un système de détection qui permet d'isoler cette fluorescence. Le P.M. (TRC 56 SBUVP) peu sensible, certes, dans le domaine de fluorescence 2800 - 3300 Å, reste un bon choix puisqu'il est complètement insensible aux photons de longueurs d'onde supérieures. Le signal de photons mesuré avec le P.M. dans le domaine d'énergie 12-35 eV et normalisé au flux de photons incidents est montré sur la figure 4. Ce spectre a été enregistré en balayant de façon continue la longueur d'onde du photon d'excitation avec une

bande passante de 2 Å FWHM. La mise en échelle absolue de ce spectre est faite par comparaison avec nos résultats à basse énergie (figure 1) dans la région de recouvrement. Dans cette région, on retrouve toutes les structures observées dans la figure 1 et discutées dans le paragraphe précédent, à savoir les états de Rydberg, la décroissance en marche d'escalier de la dissociation au seuil d'ionisation vers l'état fondamental et surtout la large bande située entre 12 et 14,5 eV et qui apparaît de façon plus claire dans ce spectre à cause de la contraction de l'échelle d'énergie. Mises à part ces observations, le spectre de la figure 4 montre une bande large (16 - 20 eV) assez intense (Max $\simeq$ 0,35 Mb). Des structures plus fines correspondant à des états de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{B}\ ^2B_2$ de H_2O^+ apparaissent superposées à cette large bande. Le reste du spectre montre que la production de la fluorescence dans le domaine $\lambda\lambda \simeq 1800 - 3200$ Å est presque nulle dans un large domaine d'excitation.

Le P.M. utilisé est aussi sensible à l'émission C $\longrightarrow$ A de OH observée vers λ = 2500 Å [2,16] ; le seuil de dissociation en OH ($C^2\ \Sigma^+$) + H (1s) de la molécule d'eau à partir de son état fondamental est 16,054 eV (tableau 1) et coïncide avec l'énergie d'apparition de la large bande. Dès lors, une incertitude dans l'attribution de cette bande, ainsi que des pics qui y sont superposés, à une dissociation (ou prédissociation) vers la limite OH (A) + H (1s) ou OH(C) + H(1s). L'utilisation du P.M. XP 2020, complètement insensible pour des photons de fluorescence telle que $\lambda < 2800$ Å permet de résoudre ce problème. Cette expérience n'est pas encore faite ; cependant, vu que l'émission (C - X) de OH est très faible comparée à celle de (A - X)[16], il nous semble raisonnable d'attribuer cette grosse bande à la formation de la limite OH (A) + H (1s). La dissociation en fragments neutres de la molécule d'eau excitée avec des photons dans le domaine d'énergie 16 - 20 eV n'est pas surprenante. Kahayama et al.[9] ont déjà montré que la section efficace de formation de neutres est importante dans ce domaine d'énergie. D'autres auteurs[30] [31] ont observé quelques-

uns de ces processus de dissociation en neutres avec des sections efficaces maximales d'environ 1,5 Mb. L'observation de ces larges bandes dans la photodissociation vers les limites OH ($X\,^2\Pi$) + H (n) a été expliquée par Wu et al.[31] par une excitation de la molécule d'eau vers des états répulsifs ayant des forces d'oscillateur importantes dans la zone de Franck-Condon ; la largeur de chacune des bandes s'explique alors comme une " réflexion " de la fonction d'onde vibrationnelle de l'état fondamental sur la courbe d'énergie potentielle de l'état répulsif. Tandis que Mentall et al.[30] expliquent la large bande observée dans la photodissociation de H_2O vers OH ($X\,^2\Pi$) + H (n = 2) par une prédissociation d'états de Rydberg convergeant vers $\tilde{B}\,^2B_2$ de H_2O^+ , le continuum étant principalement dû à l'excitation de l'état de Rydberg $4sa_1$. L'apparition de cette large structure, ainsi que les pics étroits qui y sont superposés dans notre section efficace de production de la fluorescence OH (A - X) (figure 4), montre que la dissociation dans la limite OH (A) + H (1s) est une autre voie d'évolution des états excités de la molécule d'eau (17 - 20 eV). La ressemblance entre le spectre de la figure 4 et celui de la référence (30) suggère que les états excités de départ donnant lieu à la production des fluorescences OH (A - X) ou Ly α sont les mêmes. Dès lors, l'explication de la production Ly α dans le domaine d'énergie 16 - 20eV comme résultant de l'excitation vers la partie répulsive de la surface de potentiel corrélée à la limite OH (X) + H(n = 2) semble peu crédible; l'explication de notre spectre nécessiterait alors l'existence de la surface de potentiel de l'état $\tilde{B}\,^1A_1$ ($^1A'$), qui est unique à se corréler avec la limite OH (A) + H (1s), dans la zone de Franck-Condon simultanément vers 10 eV et vers 16 eV, ce qui n'est pas possible. Cependant, malgré l'addition de ces nouveaux résultats, l'interprétation de la bande large observée vers 17,7 eV reste toujours ouverte à la discussion. En effet, les spectres de photoélectrons[13] [14] montrent bien que l'état $\tilde{B}\,^2B_2$ de H_2O^+ présente une progression vibrationnelle très complexe où les niveaux vibrationnels se recouvrent présentant un maximum à une énergie supérieure à $\approx$ 18,6 eV. On peut alors s'attendre à ce que les états de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{B}\,^2B_2$ aient une progression vibrationnelle comparable. Gürtler et al.[6], qui ont étudié

ces états de Rydberg dans un spectre de photoabsorption à haute résolution et en faisant la correspondance un à un des états de Rydberg et des pics observés en spectroscopie de photoélectrons ont prévu le maximum vers 16,9 eV, soit 0,8 eV en-dessous du maximum observé dans notre spectre (fig. 4) ; l'état 5 sa_1 a été prévu vers 18 eV.

Cependant, malgré ce désaccord nous suggérons une interprétation de cette large structure par la prédissociation de l'état de Rydberg 4sa_1 (ou 5sa_1) et cela pour deux raisons :

a) l'observation, sans ambiguïtés, de pics étroits superposés à cette structure et correspondant aux divers niveaux vibrationnels de l'état de Rydberg;

b) le domaine d'énergie dans lequel s'étend cette structure (16 - 20 eV) qui est justement celui des états de Rydberg convergeant vers $\tilde{B}^2B_2$.

Le déplacement en énergie du maximum de la bande peut alors être attribué au mécanisme de prédissociation favorisant la limite OH (A) + H (1s) dans un certain domaine d'énergie (croisement des surfaces de potentiel et/ou autres types de prédissociation).

A.2. SECTION EFFICACE PARTIELLE DE FORMATION DE L'ETAT $\tilde{A}^2A_1$ DE H_2O^+ PAR PHOTOIONISATION DE LA MOLECULE D'EAU.

Ce paragraphe se situe phénoménologiquement dans la prolongation des chapitres 2, 3 et 4 qui ont été consacrés à l'étude des sections efficaces partielles de photoionisation (SEPP) dans quelques molécules diatomiques. Dans ce paragraphe, nous rapportons la SEPP pour former l'ion dans l'état $\tilde{A}\ ^2A_1$ $(3a_1^{-1})$ et cela par la mesure de la fluorescence de cet état vers l'état fondamental.

L'arrachement d'un électron à partir de l'orbitale liante $3a_1$ entraîne un changement appréciable de la géométrie de la molécule par rapport à son état fondamental ; cela se traduit par une longue progression vibrationnelle de l'état $\tilde{A}^2A_1$ observable dans les spectres de photoélectrons[32] [13] [14] et aussi par un spectre d'émission dans un large domaine de longueur d'onde. L'analyse de ce spectre d'émission montre qu'il se produit essentiellement dans la région 4000 - 7000 Å (33) et qu'il est donc facile à isoler de l'autre émission intense OH(A - X) résultant de la photodissociation (§ A1).

Pour la mesure de cette fluorescence H_2O^+ $(\tilde{A}\text{-}\tilde{X})$, nous avons utilisé le P.M. XP 2020 installé derrière un guide de la lumière en Altuglass (voir montage expérimental, figure 2, chapitre III) . Ce dernier sert en outre de filtre optique empêchant la transmission des photons de longueur d'onde inférieure à 3300 Å ; le domaine spectral de photons détectés par la combinaison P.M. XP 2020 et altuglass se trouve ainsi réduit à $\lambda\lambda$: 3300 - 6000 Å. Dans ce domaine, outre l'émission $(\tilde{A}\text{-}\tilde{X})$ de H_2O^+ nous pouvons observer d'autres émissions résultant de la photodissociation de H_2O $(h\nu \approx 20$ eV) ; il s'agit essentiellement de la formation de raies Balmer β , des émissions OH (B-A), H_2(a - b) et des émissions de l'oxygène atomique. Le nombre de photons de fluorescence ainsi mesuré est normalisé au flux des photons incidents. La section efficace partielle de photons

de fluorescence H_2O^+ (A - X) ainsi obtenue est montrée sur la figure 5 dans la région d'excitation 12 - 35 eV ; la bande passante du photon incident était de 0,020 - 0,200 eV (2 Å) FWHM. Comme nous avons l'habitude de procéder, si on suppose que le spectre d'émission ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) de H_2O^+ ne varie pas de façon significative quand l'énergie du photon d'excitation change[34], on peut considérer le spectre de la figure 5 comme une SEPP pour former l'état $\tilde{A}^2A_1$. Ce spectre a été mis en échelle absolue par comparaison à la valeur donnée par TAN et al[35] dans une expérience de coïncidence(e^- - $2e^-$) ; les valeurs de cette section efficace partielle à d'autres longueurs d'onde d'excitation données par ces auteurs ainsi que d'autres valeurs expérimentales[36] [41] et un des calculs théoriques de cette section efficace [37] [42] [43] sont aussi sur la figure 5 pour la comparaison. L'accord n'est pas satisfaisant des valeurs expérimentales entre elles d'une part et entre celles-ci et le calcul théorique d'autre part.

Le système de détection de la fluorescence H_2O^+ ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) utilisé dans notre expérience n'étant pas sensible aux photons de longueur d'onde supérieure à 6000 Å entraîne que la fluorescence à partir des niveaux vibrationnels (0, n ν_2, 0) tels que $n < 10$ ne va pas être détectée (ou faiblement). Cependant, cela ne va pas nous empêcher d'observer une bonne partie de la fluorescence ($\tilde{A}$ - $\tilde{X}$) qui correspond à $n \geqslant 10$ vu le large domaine spectral de détection ($\lambda\lambda$: 3000 - 6000 Å). Notre spectre d'excitation de cette fluorescence va donc avoir un seuil aux environs de n = 10(E = 14,870 eV[13]). La fluorescence apparaissant dans notre spectre à une énergie inférieure ($\approx$ 14 eV) n'est donc pas due à la formation de l'état $\tilde{A}^2A_1$ de H_2O^+. L'analyse rapide de cette région d'excitation, que nous présentons en supplément à ce paragraphe, montre que les structures observées résultent de la prédissociation vers la limite OH (B) + H (1s) des états de Rydberg convergeant vers $\tilde{A}^2A_1$ et situés au-dessus de cette limite.

Dans la région d'excitation 15 - 16 eV, notre spectre montre clairement un grand nombre de marches d'escaliers (voir encadré figure 5) qui correspondent aux seuils de formation des niveaux vibrationnels excités (0,n ν_2,0 ; $10 \leqslant n \leqslant 17$) de

l'état $\tilde{A}^2A_1$. L'observation de ces marches nous permet de déterminer les énergies des niveaux vibrationnels correspondants (qui sont d'ailleurs en bon accord avec celles obtenues par SPE[13, 14] et ne seront pas données ici), mais surtout de mettre en évidence que le type de processus prédominant dans la formation de l'état $\tilde{A}'^2A_1$ par photoionisation au seuil est l'ionisation directe. Aux énergies supérieures (18 - 21 eV), on peut observer une bande large et intense dont le maximum est situé autour de 19 eV et sur laquelle sont superposées des pics fins qui correspondent aux états de Rydberg convergeant vers $\tilde{B}\ ^2B_2$. Le reste du spectre (21-35 eV) présente une allure monotone autour d'une valeur presque constante ($\approx$ 5Mb). L'attribution de la bande autour de 19 eV à une résonance de forme telle que celles mises en évidence récemment dans la photoionisation des couches de valence des petites molécules (voir chapitres II, III et IV) n'est pas possible. D'une part, aucune pareille résonance n'est prévue[37) (42) (43] dans la photoionisation de l'électron $3a_1$; d'autre part, si on considère que cette structure appartient entièrement à la section efficace de formation de l'état $\tilde{A}\ ^2A_1$, il s'en suivra que les sections efficaces de photoabsorption et de photoionisation passeront par des maximums autour de 19 eV d'environ 6.5 Mb* ; or ces sections efficaces[6) (9) (11] montrent clairement que ce n'est pas du tout le cas ; d'ailleurs, les résultats obtenus en SPE[36] indiquent qu'une pareille structure ne doit pas être attribuée à la formation de l'état $\tilde{A}$ de H_2O^+. Le seuil de cette structure coïncide avec le seuil de formation de Balmer β (voir tableau 1) par photodissociation de la molécule d'eau. Cette fluorescence qui se produit à λ = 4861 Å est facilement détectable par notre système de mesure de la fluorescence H_2O^+ ($\tilde{A}$ - $\tilde{X}$). En plus, le rendement quantique de la photocathode est beaucoup plus élevé pour la fluorescence Balmer β que pour celle de ($\tilde{A}$ - $\tilde{X}$) de H_2O^+, ce qui explique l'intensité importante de cette bande par rapport à celle de ($\tilde{A}$ - $\tilde{X}$). Il est intéressant de donner une estimation de la valeur absolue de la production de Balmer β à partir

---

* En supposant que les sections efficaces de photoionisation vers les états $\tilde{X}$ et $\tilde{B}$ ne présentent pas des minimums à 19eV.

de notre mesure relative de cette fluorescence et de celle de H_2O^+ ($\tilde{A} - \tilde{X}$) et connaissant la valeur absolue de la section efficace de formation de H_2O^+ ($\tilde{A}$). Pour cela nous allons supposer que la population des niveaux vibrationnels que nous détectons est environ 50% de la population totale (voir S.P.E. réf 13,14); si maintenant η_t est le rendement quantique moyen de la photocathode, le nombre de photons mesurés à partir de l'état $\tilde{A}$ sera (en unités de section efficace)

$$N(\tilde{A}) = \sigma(\tilde{A}) \times F \times \eta_t(\tilde{A}) \times 0,5$$

où F est un facteur qui définit l'angle solide d'observation; le nombre de photons de Balmer β

$$N_\beta = \sigma_\beta \times F \times \eta_t(\text{Balmer } \beta)$$

d'où

$$\sigma_\beta = \sigma(\tilde{A}) \times \frac{N_\beta}{N(\tilde{A})} \times \frac{\eta_t(\tilde{A})}{\eta_t(\text{Balmer}\beta)} \times 0,5$$

N_β et $N(\tilde{A})$ représentent le nombre de photons directement mesurés dans notre expérience et le rapport

$$\frac{N_\beta}{N(\tilde{A})}$$

peut être estimé avec une bonne précision à 1,4 à partir de notre spectre de la figure 5. La valeur du rendement quantique $\eta_f(\text{Balmer } \beta)$ est de 0,17 ; la détermination de $\eta_t(\tilde{A})$ est compliquée mais comme nous détectons cette fluorescence dans le domaine $\lambda\lambda$: 4000 - 6000 Å où le rendement quantique de la photocathode varie entre 0,05 et 0,25 (voir figure 2, chapitre IV), cela nous permet de donner des limites inférieures et supérieures à la production de Balmer β correspondant respectivement aux deux extrêmes du rendement $\eta_t(\tilde{A})$;

$$1{,}0\ \text{Mb} \leqslant \sigma_{max}\ (\text{Balmer}\ \beta) \leqslant 4{,}2\ \text{Mb}$$

Ces valeurs sont très supérieures (plus que 20 fois) à celles données par Wu et al.[31]. Ainsi, la seule production de Balmer β n'est pas suffisante pour expliquer le maximum observé vers 19 eV. L'excitation dans la domaine spectral considéré de fluorescences autres que Balmer β est énergétiquement possible. Il s'agit essentiellement des fluorescences OH (B - A) et/ou du continuum (a-b) de H_2 (tableau 1) produites par photodissociation de H_2O. La participation éventuelle de la fluorescence $(\tilde{B} - \tilde{A})$ de H_2O^+ ne nous semble pas probable. En effet, l'état $\tilde{B}\ ^2B_2$ de H_2O^+ est connu pour se dissocier presque entièrement ($\simeq$ 90%) principalement vers la limite OH^+ [35]. La section efficace relative de formation de OH^+ [10] [12] ne montre pas une structure similaire entre 18 et 20 eV et on peut penser de même pour la production de la fluorescence, si elle existe, à partir des niveaux vibrationnels situés en dessous de la limite de dissociation ($\approx$ 10%[35]). L'interprétation de cette bande vers 19 eV reste toujours ouverte à la discussion . Il nous paraît, cependant, raisonnable de l'attribuer à la photodissociation de la molécule d'eau vers plusieurs limites donnant lieu à des fragments qui fluorescent dans le domaine $\lambda\lambda$: 4000 - 6000 Å.

A.2 supplément

Nous avons vu que la fluorescence OH (A - X) due à la photodissociation de la molécule d'eau est importante dans un large domaine d'excitation allant jusqu'à 20 eV et qu'elle peut être détectée par le P.M. XP 2020 utilisé pour la mesure de la production de la fluorescence H_2O^+ $(\tilde{A} - \tilde{X})$. Nous montrons ici l'effet de l'utilisation du guide de lumière en Altuglass comme filtre optique pour éliminer complètement la fluorescence OH (A - X). Pour cela, nous montrons sur la même figure 5 les spectres d'excitation de la fluorescence OH (A - X) mesurée avec le P.M. XP 2020 derrière le filtre (figure 5b) enregistrés simultanément dans la région 12 - 14,5 eV[(a)]. Le spectre de la figure 5b montre clairement

(a) Ces spectres représentent chacun une portion des fig. 3 et 4

que les pics de prédissociation vers la limite OH (A) donnant lieu à la fluorescence (A-X) (figures 1 et 5 a) sont complètement effacés dans ce spectre. On en déduit que la production de la fluorescence H_2O^+ ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) détectée par ce système (XP2020 derrière un filtre en Altuglass) n'est pas polluée par la fluorescence OH (A-X) résultant de la photodissociation de H_2O.

D'autre part, les structures apparaissant dans la figure 5b entre 13,5 et 14,5 eV ne peuvent, en aucun cas, être attribuée à la fluorescence à partir de l'état $\tilde{A}$ de H_2O^+. En effet, deux de ces structures apparaissent à une énergie inférieure au seuil d'ionisation de l'état $\tilde{A}$ [13] [14] et, d'un autre côté, la fluorescence à partir des premiers niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}$ ne se produit pas dans le domaine 3300 - 6000 Å [22] et ne sera sûrement pas détectée par notre système. En fait, le seuil d'apparition de ces structures coïncide avec l'énergie de formation de la limite OH (B) + H (1s) par photodissociation de H_2O. La fluorescence OH (B - A) se produit dans le domaine spectral 3900 - 5500 Å [16] et est donc facilement détectable par notre système. Ce seuil apparaît dans notre spectre en forme de marche d'escalier, indiquant probablement un processus direct de dissociation au seuil, et permet donc une mesure de l'énergie d'apparition de la limite OH (B) + H (1s) (position du maximum de la marche diminuée de 1 Å pour tenir compte de la bande passante de 2 Å FWHM) soit 13,600 $\pm$ 0,015 eV. Compte tenu du fait que les transitions (B-A) et (A-X) sont connues spectroscopiquement avec une grande précision [16], notre expérience permet en fait de mesurer l'énergie de la première limite de dissociation de la molécule d'eau, soit 5,119$\pm$0,015 eV par la technique de photodissociation de la molécule neutre. La valeur ainsi trouvée est en bon accord avec les valeurs antérieures (5,118$\pm$0,10 eV , tableau 1). Cependant, la précision sur cette mesure peut être améliorée encore de façon notable en réduisant la bande passante du photon d'excitation.

Appendice 1

Le paramètre d'impact b tel qu'il a été défini dans la référence (29) est montré sur la figure 3 (à partir de la référence 5 p. 96) et il est relié au moment angulaire orbital L de l'atome d'hydrogène par la relation

$$L = \mu v b = \sqrt{l\,(l+1)}\,\hbar \quad ,$$

μ et v étant respectivement la masse réduite H + OH et la vitesse finale de l'atome H[29]. En négligeant le moment angulaire initial J_o dû à l'agitation thermique de la molécule d'eau ($J_o \approx 3$) devant celui induit par la photodissociation ($J \approx 22$), Carrington avait déduit les paramètres d'impact les plus probables correspondant à des valeurs du moment angulaire tels que $l = J_{max}$, où J_{max} représente le niveau rotationnel du maximum de la distribution rotationnelle de OH. Le tableau 4 traite donc les cas où les paramètres d'impact les plus probables sont respectivement 2 u.a., 4 u.a. et 6 u.a., auxquels sont attribués, pour chaque valeur de l'excès d'énergie, des maximums dans la distribution rotationnelle du fragment OH et des énergies cinétiques de l'atome d'hydrogène ; les relations qui lient ces différentes grandeurs sont simples et peuvent être résumées comme suit :

$$E_e\,(H) = \frac{J_{max}\,(J_{max}+1)}{2\mu b^2}, \quad \mu = 1734 \text{ u.a.}$$

et E_e (H) est exprimé en u.a. (1 u.a. = 2,194617 x 10^5 cm^{-1}) et l'énergie de rotation de OH a été calculée par la formule indiquée au tableau 4.

R E F E R E N C E S

(1) Ces limites de dissociation donnant des fragments excités existent à des énergies comparables à celles de premiers potentiels d'ionisation (I.P.) dans certaines molécules comme H_2, HF etc ....

H_2 : I.P. = 15,4259 eV H (n=2) + H (1s) = 14.674 eV

HF : I.P. = 16,058 eV

H (n = 2) + F (^{2}P) = 16,065 eV

(2) B. Rosen, Données spectroscopiques, éd. Pergamon Press(1970)

(3) G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, vol. 3 (van Nostrand, Princeton 1966)

(4) M.B. Robin, Higher excited states of polyatomic molecules, vol. I (Academic Press, N.Y. 1974)

(5) H. Okabe, Photochemistry of small molecules (Wiley-Interscience, N.Y.) (1978)

(6) P. Gürther, V. Saile, and E.E. Koch, Chem. Phys. Lett. 51, 386 (1978)

(7) E. Ishiguro, M. Sasanuma, H. Masuko, Y. Morioka and H. Nakamura, J. Phys. B. 11, 993 (1978).

(8) J.P. Connerade, M.A. Baig, S.P. McGlynn and W.R.S. Garton, J. Phys. B 13, L 705, (1980).

(9) D.H. Katayama, R.E. Huffmann, and C.L. O'Bryan

(10) P.M. Dehmer, and W.A. Chupka, ANL 78-65 (1978) pp4-9

(11) J.H.D. Eland, and J. Berkowitz, à paraître, rapporté par réf. 12

(12) J. Berkowitz, Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron spectroscopy (1978).

(13) L. Karlsson, L. Mattsson, R. Jadrny, R.G. Albridge, S. Pinchas, T. Bergmark and K. Siegbahn, J. Chem. Phys. 62, 4745 (1975)

(14) R.N. Dixon, G. Duxbury, J.M. Rabalais, and L. Åsbrink, Molec. Phys. 31, 423 (1976)

(15) K.P. Huber, and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules (Van Nostand, 1979).

(16) C. Carlone, and F.W. Dalby, Can. J. Phys. 47, 1945 (1969)

(17) voir la courbe de rendement quantique de la photocathode, chapitre IV.

(18) a. L.C. Lee, L. Orent, E. Phillips, and D.L. Judge, J. Phys.B 11, 47 (1978)

b. L.C. Lee, J. Chem. Phys. 72, 4334, (1980)

(19) S. Bell, Can. J. Phys. 16, 205, (1965)

(20) J.W.C. Johns, Can. J. Phys. 4', 209 (1963)

(21) Le spectre de photoabsorption à haute résolution de la référence (6) est donné sur une échelle contractée qui ne permet pas de voir clairement les différents pics et déduire leur position; d'autre part, dans la réf. (7) où on montre les attributions admises dans le travail, les états 3da' et 3db$_1$ n'ont pas été séparés. Ces attributions ne sont pas toutes en bon accord avec les résultats de la référence (6).

(22) H. Lew, Can. J. Phys. 54, 2028 (1976)

(23) H.T. Wang, W.S. Felps, et S.P. Mc Glynn, J. Chem. Phys. 67, 2614, (1977)

(24) Réf. (3) p. 300

(25) L.J. Stief, W.A. Payne et R.B. Klemm, J. Chem. Phys. 62, 4000 (1975)

(26) S. Tsurubuchi. Chem. Phys. 10, 335 (1975) et références citées.

(27) L'étude approfondie des processus de dissociation nécessite beaucoup d'efforts qui nous éloignent du cadre général de ce mémoire, et fera probablement l'objet d'une communication à part.

(28) R.A. Gangi et R.F.W. Bader, J. Chem. Phys. 55, 5360 (1971)

(29) T. Carrigton, J. Chem. Phys. 41, 2012 (1964)

(30) J.E. Mentall, G.R. Möhlmann et P.M. Guyon, J. Chem. Phys. 69 3375 (1978)

(31) C.Y. Robert Wu. E. Philipps, L.C. Lee, et D.L. Judge J. Chem. Phys. 70, 601 (1979)

(32) C.R. Brundle et D.W. Turner, Proc. R. SOc. A. 307, 27, (1968)

(33) H. Lew Can . J. Phys. 54, 2028 (1976)

(34) Cette approximation suppose surtout que la population relative des divers niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2A_1$ ne varie pas quand l'énergie du photon d'excitation change. Cela n'est pas vrai dans les régions où le processus à deux électrons (autoionisation) est important ou dans les régions d'excitation d'une résonance de forme et celle du seuil d'ionisation.

(35) K.H. Tan, C.E. Brion, Ph. E. Van Der Leeuw et M.J. Van der Wiel, Chem. Phys. 29, 299 (1978)

(36) O. Dutuit, K. Ito, A. Tabche-Fouhaile, P. Morin, T. Baer, P.M. Guyon, I. Nenner, VI Int. Conf. on VUV Radiation Physics 2-6 Juin 1980, Charlottes Ville (U.S.A.) p II-17

(37) G.R.J. Williams et P.W. La ghoff, Chem. Phys. Lett. 60; 201, (1979)

(38) voir par exemple la discussion du problème de dissociation faite par Okabe (réf. 5, pp 73-77 et réf. citées).

(39) voir discussion faite dans la réf. (18)

(40) a. F. Flouquet et J.A. Horsley, Chem. Phys. 60, 3767 (1974)
b. F. Flouquet, Thèse de Doctorat ès sciences - Université de Paris XI (1974)

(41) A.J. Blake et J.H. Carver, J. Chem. Phys. 47, 1038 (1967)

(42) P.R. Hilton, S. Nordholm et N.S. Hush, Chem. Phys. Lett. 64 515, (1979)

(43) M. Roche, D.R. Salahub et R.P. Messmer, J. Elect. Spectrosc. 19, 273 , (1980).

F I G U R E S

(1) Section efficace partielle de photodissociation de la molécule H_2O pour former OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) dans la région d'excitation 850 - 1350 A. La bande bassante du photon incident était de 1 A FWHM. Les valeurs données par Lee et al.[18] sont montrées sur la figure pour comparaison. Les positions des séries de Rydberg indiquées sont celles données en photoabsorption par Gürtler et al[6].

(2) Diagramme de corrélation des états électroniques singulets de H_2O aux divers limites de dissociation. D'après Tsurabuchi[26], voir aussi réf. 5 p. 74.

(3) schéma de dissociation de H_2O formant des fragments OH dans des niveaux rotationnels excités (d'après réf (5) p.96)

(4) section efficace partielle de photodissociation de la molécule d'eau vers la limite OH ($A^2\Sigma^+$) + H (1s) dans la région d'excitation 12 - 35 eV. La bande passante du photon incident était de 0,023 - 0,200 eV FWHM.

(5) Section efficace partielle de production de la fluorescence H_2O^+ ($\tilde{A}$ - $\tilde{X}$) dans la région d'excitation 12-35 eV. La bande passante du photon incident était de 0,023 - 0,200 eV FWHM. Ce spectre a été enregistré simultanément avec celui de la figure 3. Nous montrons aussi les valeurs expérimentales de Tan et al[35] et Dutuit et al[36] ainsi que le calcul théorique de Williams et Langhoff[37].

(6) Spectre de production des fluorescences OH (A-X) mesurée avec le P.M. TRC 56 SBUVP et H_2O^+ ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) mesurée avec le P.M. RTC XP 2020 monté derrière un guide de lumière en Altuglass dans la région d'excitation 12 - 14,5 eV où seulement les premiers niveaux vibrationnels de $\tilde{A}^2A_1$ de H_2O^+ peuvent être formés.

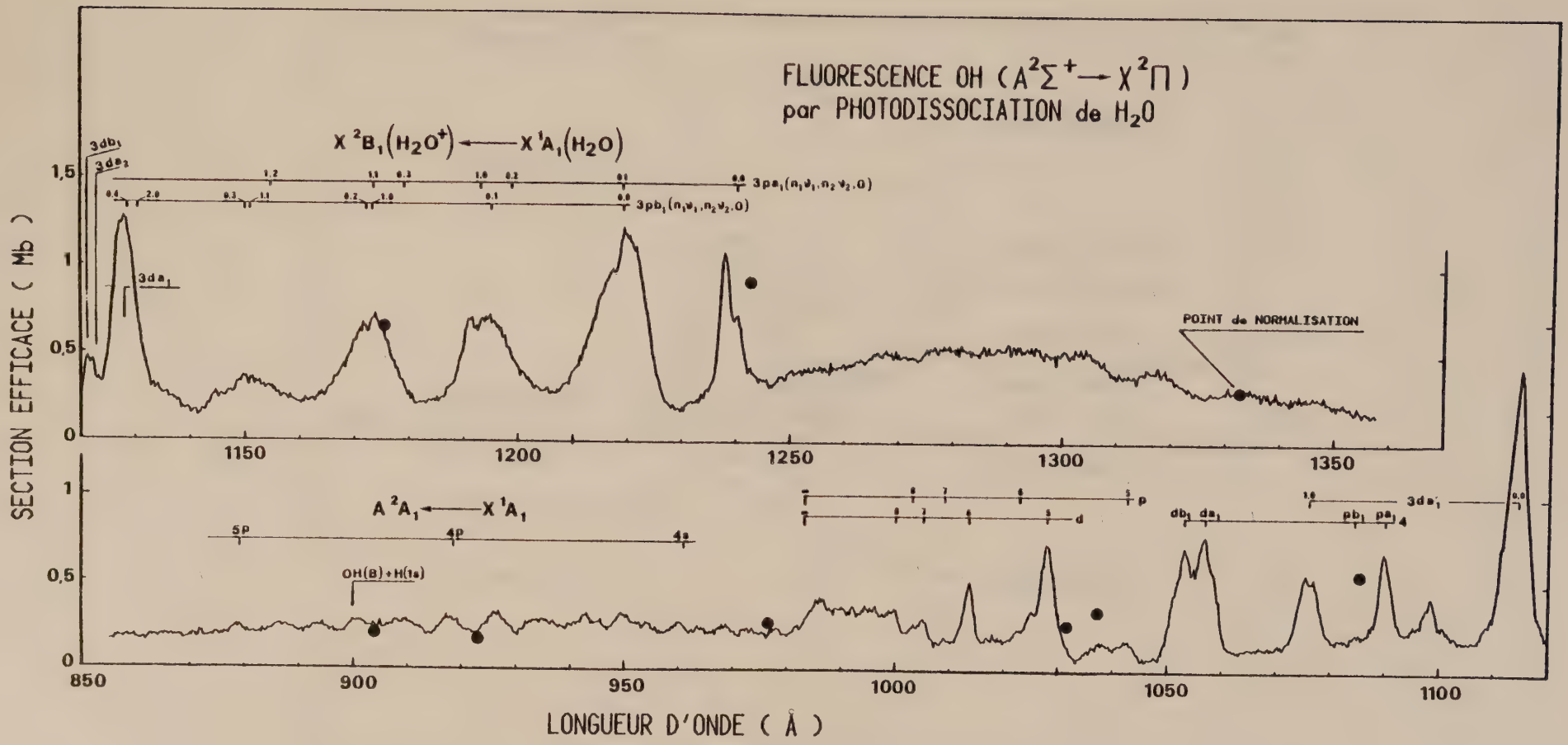

FLUORESCENCE OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)
par PHOTODISSOCIATION de H_2O
$X\,^2B_1(H_2O^+) \leftarrow X\,^1A_1(H_2O)$
$3pa_1(n_1\nu_1, n_2\nu_2, 0)$
$3pb_1(n_1\nu_1, n_2\nu_2, 0)$
$3db_1$
$3da_2$
$3da_1$
POINT de NORMALISATION
$A\,^2A_1 \leftarrow X\,^1A_1$
5p
4p
4s
OH(B)+H(1s)
p
d
db_1 da_1
pb_1 pa_1
$3da_1$
SECTION EFFICACE (Mb)
LONGUEUR D'ONDE (Å)
1,5
1
0,5
0
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
1250
1300
1350

FIGURE 1

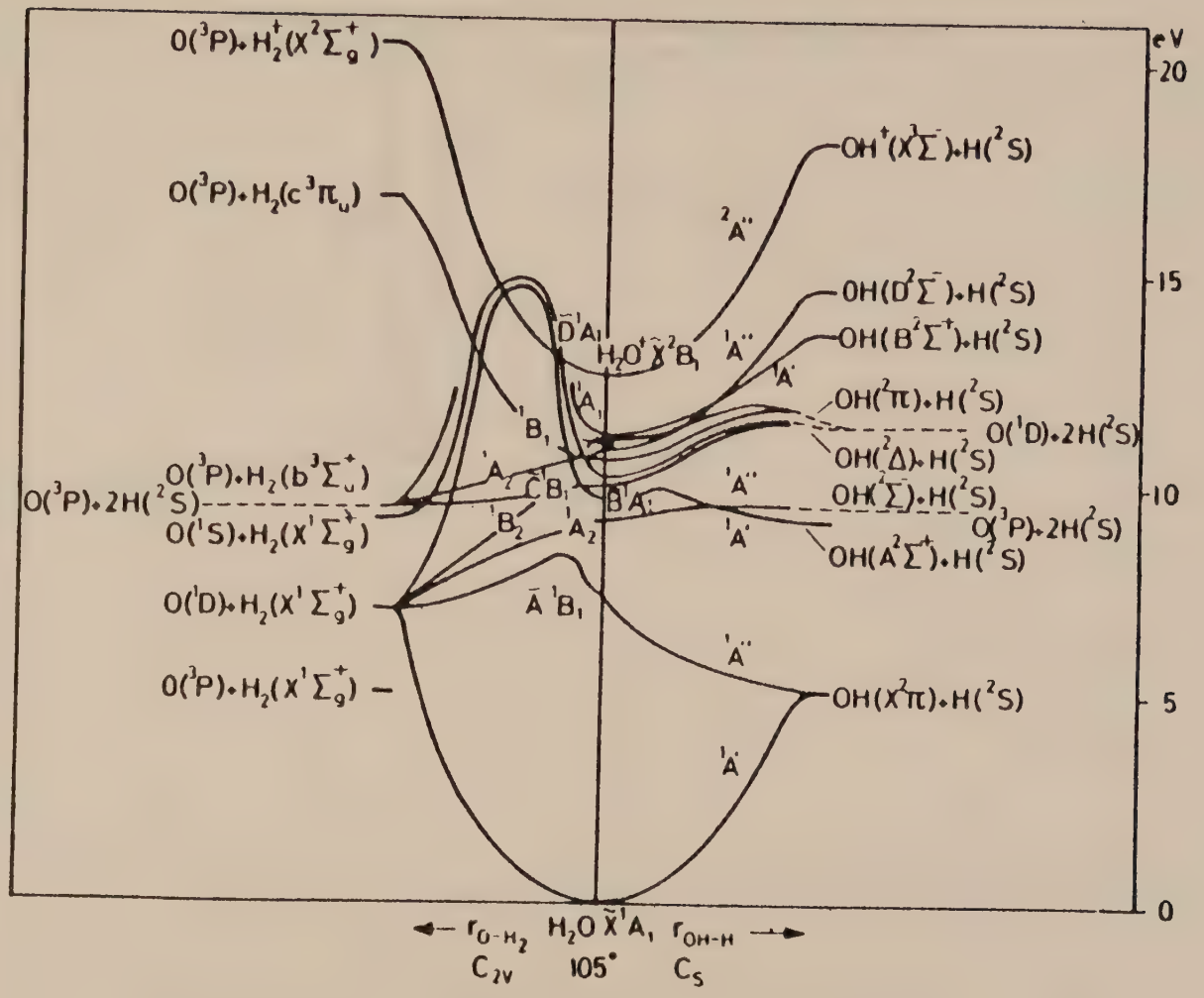

eV
20
15
10
5
0
$O(^3P)+H_2^+(X^2\Sigma_g^+)$
$O(^3P)+H_2(c^3\pi_u)$
$O(^3P)+H_2(b^3\Sigma_u^+)$
$O(^3P)+2H(^2S)$
$O(^1S)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$
$O(^1D)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$
$O(^3P)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$
$OH^+(X^3\Sigma^-)+H(^2S)$
$OH(D^2\Sigma^-)+H(^2S)$
$OH(B^2\Sigma^+)+H(^2S)$
$OH(^2\pi)+H(^2S)$
$O(^1D)+2H(^2S)$
$OH(^2\Delta)+H(^2S)$
$OH(^2\Sigma^-)+H(^2S)$
$O(^3P)+2H(^2S)$
$OH(A^2\Sigma^+)+H(^2S)$
$OH(X^2\pi)+H(^2S)$
$\bar{D}\,^1A_1$
$H_2O^+\tilde{X}^2B_1$
$^1B_1$
$^1A_1$
$^1A_2$
$\bar{C}\,^1B_1$
$^1B_2$
$\bar{B}\,^1A_1$
$\bar{A}\,^1B_1$
$^2A''$
$^1A''$
$^1A'$
r_{O-H_2} $H_2O\,\tilde{X}\,^1A_1$ r_{OH-H}
C_{2v} 105° C_s

FIGURE 2

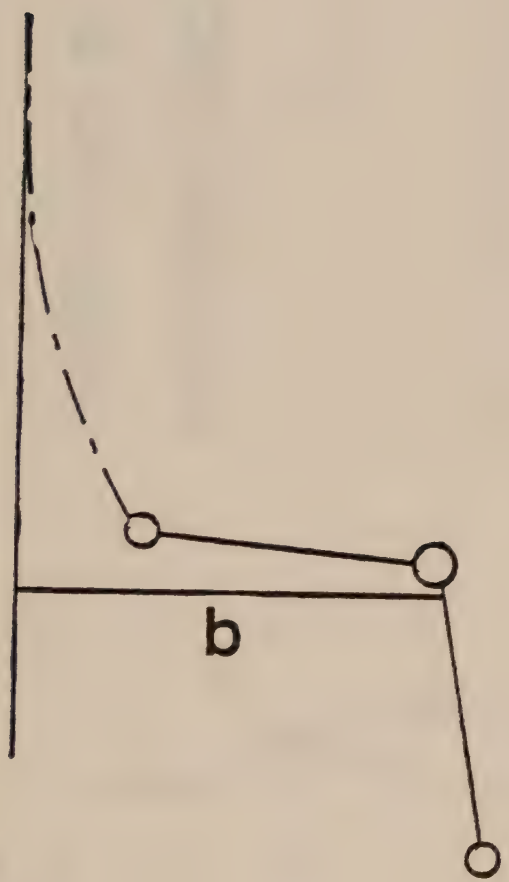


FIGURE 3

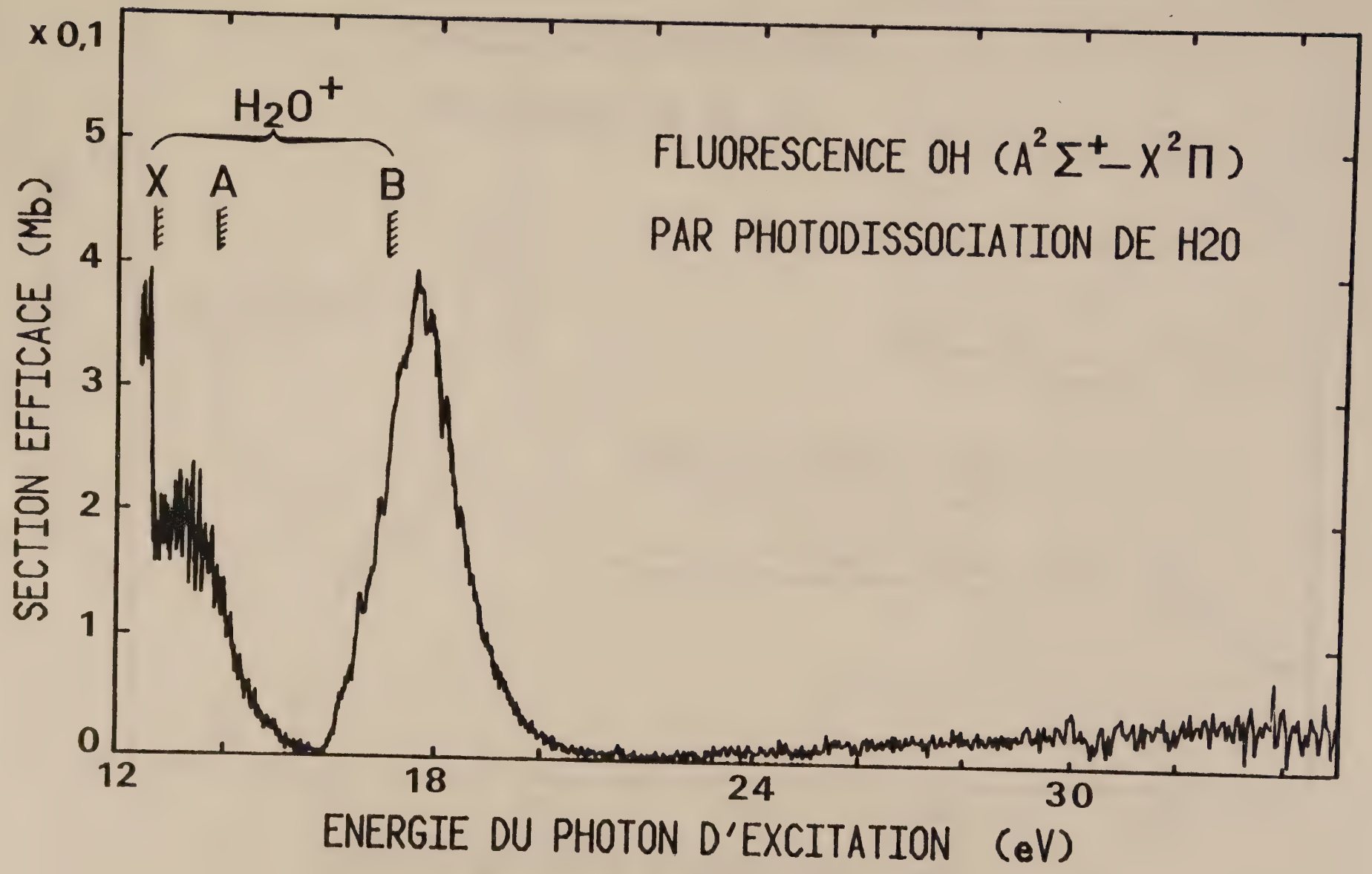

x 0,1
H_2O^+
X
A
B
FLUORESCENCE OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$)
PAR PHOTODISSOCIATION DE H2O
SECTION EFFICACE (Mb)
0
1
2
3
4
5
12
18
24
30
ENERGIE DU PHOTON D'EXCITATION (eV)

FIGURE 4

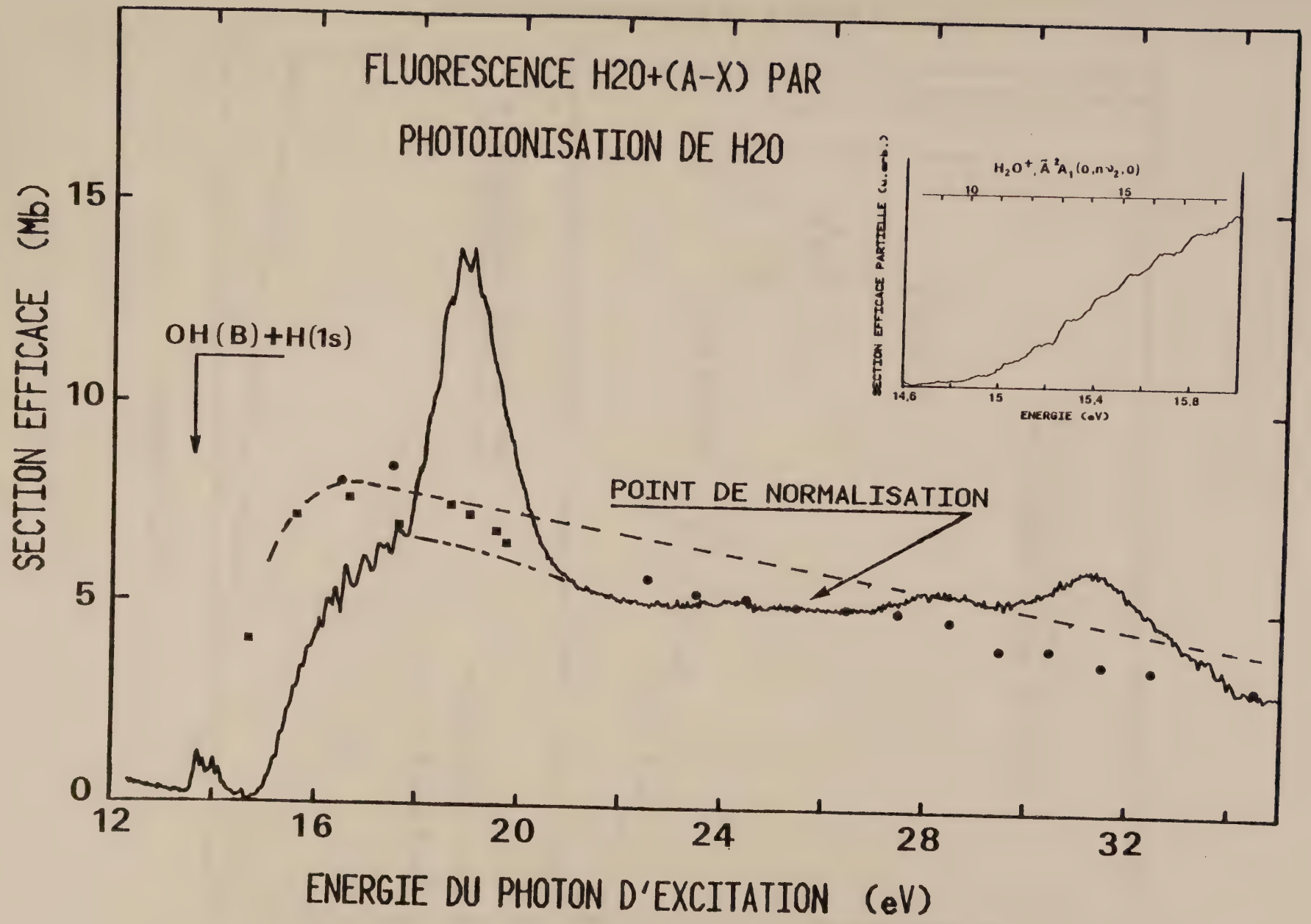

FLUORESCENCE H2O+(A-X) PAR
PHOTOIONISATION DE H2O
SECTION EFFICACE (Mb)
15
10
5
0
OH(B)+H(1s)
POINT DE NORMALISATION
12
16
20
24
28
32
ENERGIE DU PHOTON D'EXCITATION (eV)
SECTION EFFICACE PARTIELLE
ENERGIE (eV)
14,6
15
15,4
15,8

FIGURE 5

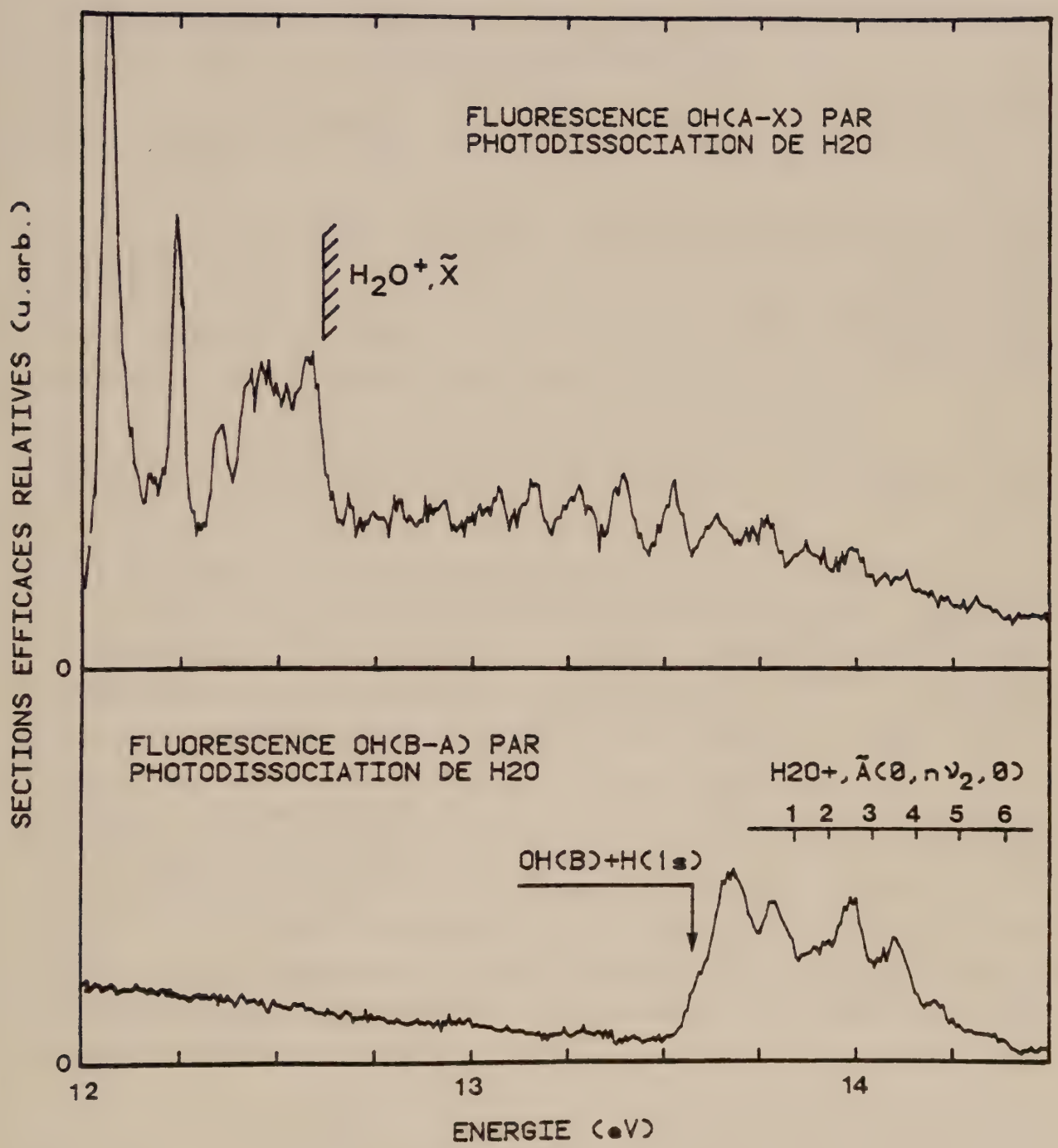

FLUORESCENCE OH(A-X) PAR
PHOTODISSOCIATION DE H2O
H2O+,X̃
FLUORESCENCE OH(B-A) PAR
PHOTODISSOCIATION DE H2O
H2O+,Ã(0,nν2,0)
1 2 3 4 5 6
OH(B)+H(1s)
SECTIONS EFFICACES RELATIVES (u.arb.)
0
0
12
13
14
ENERGIE (eV)

FIGURE 6

B - CS_2

B - I : INTRODUCTION

La molécule de disulfure de carbone est linéaire symétrique dans sa conformation d'équilibre. La configuration électronique de son état fondamental est donnée par

$$\left[\text{Coeur}\right]^{22}\ 5\sigma_g^{2}\ 4\sigma_u^{2}\ 6\sigma_g^{2}\ 5\sigma_u^{2}\ 2\pi_u^{4}\ 2\pi_g^{4}\ {}^1\Sigma_g^{+}$$

Les quatre dernières orbitales sont accessibles par photoionisation par la raie HeI ; les spectres de photoélectrons [1] [2] [3] montrent quatre bandes principales correspondant à des états ioniques obtenus par ionisation d'un électron à partir de chacune de ces orbitales. Ces états sont :

$$\tilde{X}^2\Pi_g\ (2\pi_g^{-1}),\ \tilde{A}^2\pi_u\ (2\pi_u^{-1}),\ \tilde{B}^2\Sigma_u^{+}\ (5\sigma_u^{-1})\ \text{et}\ \tilde{C}^2\Sigma_g^{+}\ (6\sigma_g^{-1})$$

dont les énergies sont respectivement 10,074 eV ; 12,689 eV ; 14,474 eV et 16,190 eV au-dessus de l'état fondamental de la molécule neutre. Les spectres d'émission connus dans CS_2^+ correspondent aux transitions $\tilde{A} - \tilde{X}$ et $\tilde{B} - \tilde{X}$ [4] [5] [6] et apparaissent dans deux domaines spectraux bien séparés, à savoir 4000 - 5500 Å et 2700 - 2900 Å respectivement. Cook et Ogawa [7] ont les premiers mesuré la production de fluorescence U.V. et visible résultant de l'excitation de la molécule CS_2 par des photons dans le domaine 650 - 1000 Å en utilisant le continuum d'hélium. Plus tard, Lee et al. [5] ont mesuré les valeurs absolues des sections efficaces de production de ces fluorescences en excitant avec les raies discrètes d'émissions atomiques dont les longueurs d'onde sont largement espacées .

Cependant, à cause de la faible résolution dans le premier cas et de l'écart entre les énergies des photons d'excitation dans le second, les structures d'autoionisation qui sont importantes dans la majeure partie ($\approx$ 750- 1000 Å) du domaine d'excitation envisagé n'ont pas pu être suffisamment bien séparées du continuum d'ionisation. Plus récemment, Eland [8] avait entrepris l'étude de l'autoionisation électronique des molécules CS_2 et N_2O en termes

de rapport de branchement d'autoionisation vers les différents états électroniques de l'ion. Ces rapports ont été obtenus à partir des spectres de photoélectrons à plusieurs longueurs d'onde dans le domaine 600 - 910 Å et avec une bonne résolution (0,28 Å FWHM) permettant d'exciter sélectivement les états de Rydberg et les continuums sous-jacents. Cependant, vu le nombre réduit des longueurs d'onde d'excitation, ces résultats demeurent, malgré leur importance incontestable, insuffisants pour décrire clairement les processus étudiés. Ils doivent être complétées par une observation détaillée de l'autoionisation et de l'ionisation directe dans chacune des sections efficaces partielles permettant d'évaluer, sans ambiguïté, l'importance de ces processus dans un large domaine d'excitation.

Nous rapportons dans cette section les sections efficaces de production des fluorescences $(\tilde{A} - \tilde{X})$ et $(\tilde{B} - \tilde{X})$ de CS_2^+ depuis leur seuil respectif et jusqu'à 350 Å ($h\nu$ = 35 eV) avec une résolution d'environ 2 Å FWHM. Cette résolution était meilleure ($\simeq$ 0,4 Å et 0,2 Å FWHM) dans la région d'excitation des séries de Rydberg convergeant vers les états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ de CS_2^+. Nous montrons aussi des spectres d'excitation de fluorescence en-dessous du seuil de formation de l'état $\tilde{A}$ de CS_2^+ et qui ne sont pas dus au processus d'ionisation.

B - II : MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental est le même que celui utilisé précédemment. Précisons que nous avons utilisé le rayonnement synchrotron d' ACO comme source de photons d'excitation. Deux types de fluorescence, à savoir, UV et visible ont été mesurés simultanément dans deux directions perpendiculaires au faisceau incident par l'utilisation d'un P.M.RTC 56 SBUVP (1800 - 2800 Å) placé derrière une fenêtre en MgF_2 et un autre XP 2020 (2800 - 6000 Å) placé derrière le guide de lumière en Altuglass qui réduit le domaine spectral observé à $\lambda\lambda$: 3300 - 6000 Å. Ces systèmes de détection permettent d'isoler et de mesurer la fluorescence totale $(\tilde{B} - \tilde{X})$ et $(\tilde{A} - \tilde{X})$ de CS_2^+ respectivement. La variation du flux incident (en négligeant l'absorption qui est inférieure à 10%) a été enregistrée pendant l'expérience en utilisant un P.M. AVP 150 sensible dans le domaine visible placé derrière une fenêtre revêtue de salicylate de sodium.

BIII - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Nous avons mesuré le nombre de photons de fluorescence totale, dans chacun des domaines spectraux définis plus haut, que nous avons ensuite normalisé au flux de photons incidents. Ces spectres ont été obtenus dans un domaine d'excitation allant de λ = 1400 Å ($\simeq$ 8,8 eV) à 350 Å ($\simeq$ 35 eV) ; ils seront présentés à la même échelle relative (même unité arbitraire) pour chaque type d'émission et séparés par région d'excitation.

1. Région d'excitation 1000 - 1400 Å (12,4 - 8,8 eV)

Les figures 1a et b représentent les spectres d'excitation des fluorescences visible et U.V. respectivement enregistrées avec une résolution à l'excitation d'environ 2 Å FWHM. Dans cette région d'excitation où l'énergie du photon est inférieure aux seuils de formation des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CS_2^+, les fluorescences observées ne peuvent être expliquées que par le mécanisme de photodissociation donnant lieu à la formation de fragments neutres excités et/ou à la fluorescence de la molécule CS_2. Les structures étroites observées dans les deux spectres correspondent aux états de Rydberg des séries convergeant vers les états $\tilde{X}$ et $\tilde{B}$ de CS_2 dont les positions sont bien connues en absorption [9] [10] ; elles apparaissent superposées à une partie continue relativement importante avec de très faibles ondulations dans les deux spectres. La figure 1a montre des structures dans tout le domaine 1000 - 1400 Å tandis que les structures dans la figure 1b sont absentes dans la région 1330 - 1400 Å. La dispersion de la fluorescence dans le domaine 2400 - 2800 Å résultant de la photodissociation de la molécule CS_2 par absorption de photons de longueurs d'onde dans le domaine 923 - 1250 Å [11] [12] montre qu'elle est due à la transition CS ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$). L'interprétation des pics observés dans la figure 1b par la prédissociation des états de Rydberg dans la limite CS (A) + S (^3P) nous semble confirmée par le fait que ces pics n'apparaissent pas dans la région d'excitation 1330 - 1400 Å où l'énergie du photon n'est pas suffisante pour atteindre cette limite (cf figure 2). Okabe [12] avait déjà constaté la prédissociation de ces états de Rydberg

dans la limite CS (A) + S (^3P) en utilisant la même technique de mesure du spectre d'excitation de la fluorescence CS (A - X). Cependant, le domaine de détection très large ($\lambda\lambda$: 2300 - 4200 Å) utilisé par cet auteur laisse subsister un doute en ce qui concerne l'origine de la fluorescence détectée d'autant plus qu'un spectre d'émission dans le visible a été observé[12] [16] (voir aussi figure 1a). Nos résultats viennent donc apporter une preuve suffisante. D'autre part, l'allure du spectre de la figure 1b est très différente de celle du spectre observé par Okabe[12] dans la région d'excitation 1200 - 1350 Å (non montré sur la figure 16) surtout en ce qui concerne l'importance relative des structures de prédissociation et du continuum sous-jacent. Ce désaccord est probablement dû à la différence dans la détection et/ou dans l'analyse. En outre, le spectre de la figure 1b ne peut pas être expliqué par la seule fluorescence (A - X) du radical CS ; en effet, la fluorescence U.V. apparaît en-dessous de l'énergie d'excitation de la fluorescence (A-X). Nous attribuons tentativement cette fluorescence U.V. à une émission de la molécule CS_2. Dans cette hypothèse, l'allure sans structures étroites du spectre d'excitation laisse prévoir une transition vers un continuum d'états dont la fluorescence se traduirait par un spectre continu d'émission. Une telle fluorescence de la molécule CS_2 n'a pas été encore observée probablement à cause de son caractère continu. Des études supplémentaires de cette émission U.V. nous semblent indispensables.

Enfin, l'utilisation du même système de détection que celui pour mesurer la fluorescence CS_2^+ ($\tilde{B}$ - $\tilde{X}$) nous permet de mettre ce spectre en échelle absolue connaissant la valeur absolue de la section efficace de formation de l'état $\tilde{B}$ de CS_2^+ [(a)].

[(a)] Le seul problème qui se pose dans ce cas est la réponse spectrale du P.M. qui n'est pas le même pour chacune de ces émissions. Sachant que l'émission CS_2^+ ($\tilde{B}$ -$\tilde{X}$) se fait essentiellement autour de λ = 2800 Å [5] où le rendement quantique de photocathode est d'environ 3,5%, on peut déduire approximativement le coefficient de correction de l'échelle absolue si la fluorescence est bien identifiée. Ainsi s'il s'agissait seulement de la fluorescence CS (A-X) centrée à $\lambda \simeq 2600$ Å

La fluorescence de la molécule apparaît, de plus, comme unique explication du spectre d'excitation de la fluorescence visible dans le domaine d'énergie 8,8 - 12,4 eV (figure 1a). L'origine de cette fluorescence visible par excitation de la molécule CS_2 a été le sujet de controverse[6] ; Coxon et al[13] attribuent cette fluorescence à la transition (B -A) du radical CS tandis que Gauyacq et Horani[14] l'attribuent à la fluorescence CS^+ (B-A), Butler et al[15] à l'émission (A' -X) de CS et Toyoda et al.[16] à l'émission de la molécule CS_2[b] ; notons qu'il s'agit probablement, vu les modes d'excitation utilisés, de spectres d'émission différents dans chacune de ces expériences (les trois premiers ont observé un spectre d'émission formé de raies discrètes tandis que le dernier a observé aussi un spectre continu). La figure 2 où nous avons porté les minimums des énergies d'apparition, par rapport à l'état fondamental de CS_2, des diverses limites de dissociation dans le domaine d'énergie 4 - 11 eV montre que la fluorescence observée dans notre cas ne peut pas être attribuée aux transitions évoquées dans les références (13) (14) et (15); les produits de dissociation qu'on peut obtenir en excitant la molécule CS_2 avec des photons d'énergie inférieure à 10 eV sont (cf tableau I):

$$CS\ (X^1\Sigma^+) \ +\ S\ (^3P, ^1D, ^1S)$$
$$CS\ (a^3\Pi_r)\ a'^3\Sigma^+, d^3\Delta_i) + S\ (^3p)$$

La fluorescence à partir des états triplets se produit à des longeurs d'onde supérieures à 6000 Å [29] et ne peut pas être détectée par notre photomultiplicateur. La partie continue du spectre de la figure 1a doit être interprétée par une excitation vers un

---

où le rendement de la photocathode (7,2%) est le double de celui de CS_2^+ ($\tilde{B}$-$\tilde{X}$), l'échelle absolue pour la fluorescence de CS serait celle de CS_2^+ ($\tilde{B}$ - $\tilde{X}$) divisée par deux.

[b] Voir aussi d'autres discussions de cette fluorescence visible dans les références (17) et (18).

TABLEAU 1

Energies minimums d'apparition de certains produits par photoabsorption à partir de l'état fondamental de CS_2

Produits	Etats électroniques	Energie (eV) (a), longueur d'onde (Å)	Fluorescence: Transition	Fluorescence: Domaine spectral (Å)	Réf.
CS + S	$X^1\Sigma^+$, ^3P	4,463 (2778)			
	$a^3\Pi_r$, ^3P	7,883 (1572,8)	a → X	3500-3850	(28), (17)
	$a'^3\Sigma^+$, ^3P	8,319 (1490,3)			
	$d^3\Delta_i$, ^3P	8,856 (1400,0)	d → a	6000-9000	(28) (29)
	$e^3\Sigma^-$, ^3P	9,226 (1343,9)			
	$A^1\Pi$, ^3P	9,273 (1337)	A → X	2400-3000	(28) (13)
	$X^1\Sigma^+$, ^1D	5,608 (2210)			
	$X^1\Sigma^+$, ^1S	7,213 (1718,9)			
CS_2^+	$\tilde{X}^2\Pi_g$	10,074 (1230,7)			(2)
	$\tilde{A}^2\Pi_u$	12,689 (977,1)	$\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$	4000-5500	(2) (4) (5)
	$^2\Pi_u$ (satellite)	≈ 14,1 (879,3)			
	$\tilde{B}^2\Sigma_u^+$	14,474 (856,6)	$\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$	2700-2900	(12) (4) (5
	$\tilde{C}^2\Sigma_g^+$	16,190 (765,8)			(2)
	$^2\Pi_u$ (satellite)	16,9 (733,6)			(2)
CS + S^+	$X^1\Sigma^+$, $^4S^o$	14,820 (836,6)			
	$A^1\Pi$, $^4S^o$	19,630 (631,6)	A → X	2400-3000	(28) (13)
CS^+ + S	$X^2\Sigma^+$, ^3P	15,798 (784,8)			
	$A^2\Pi$, ^3P	17,262 (718,3)	A → X	6000-8000	(28) (14)
	$B^2\Sigma^+$, ^3P	20,288	B → A	4000-4100	(28) (14)

(a) Les énergies des espèces atomiques ont été obtenues à partir de la table de Moore (30)

continuum d'états ; deux interprétations restent possibles :

i) la fluorescence du fragment CS; dans ce cas, elle résulte de l'émission (a - X) qui est la seule observée dans le domaine visible (cf tableau I);

(ii) la fluorescence de la molécule CS_2.

La première interprétation exigerait que la durée de vie de fluorescence soit au plus de l'ordre de 10^{-5} sec,ce qui paraît peu probable vu la différence de multiplicités. D'ailleurs l'intensité de cette fluorescence (a-X) a été estimée[17] à être environ 330 fois plus faible que celle de (A-X) dont la durée de vie est de l'ordre de 200 ns[28]. Dans la deuxième interprétation, l'hypothèse de l'excitation des états de Rydberg convergent vers l'état $\tilde{X}$ de CS_2^+ dans des niveaux vibrationnels très excités (formant un quasi-continuum par rapport à notre bande passante de 2 Å) doit être écartée dans la mesure où aucune progression vibrationnelle n'a été associée à ces états de Rydberg[9]. Il reste, cependant, les états à caractère mixte valence-Rydberg de CS_2 qui, à notre connaissance, n'ont pas été observés. La conformation de ces états est vraisemblablement différente de celle de l'état fondamental de CS_2, ce qui expliquerait une excitation, dans la zone de Franck-Condon, des hauts niveaux vibrationnels. Un tel mélange Rydberg-valence a été déjà observé pour la molécule d'eau à basse énergie (état de Rydberg $3sa_1$ et état de valence $\tilde{B}^1A_1$).

Dans la région d'excitation 1000 - 1200 Å, nos résultats montrent les deux premiers membres des séries de Rydberg convergeant vers l'état $B^2\Sigma_u^+$ de CS_2^+ accompagnés de bandes diffuses de progressions vibrationnelles qui ont été observés dans des expériences de photoabsorption[9] [10] et de photoionisation [21] [25] [26]. Les positions des bandes situées autour de λ = 1116 Å ainsi que la séparation entre elles ont été étudiées à plus haute résolution [9] [26]. Nous donnons dans le tableau 2 les positions des bandes associées au premier membre de la série IV situées autour de λ = 1035 Å ainsi que leur séparation que nous comparons aux résultats obtenus en photoionisation[25].

TABLEAU 2

POSITION DES BANDES d'ABSORPTION DE CS_2 DANS LA REGION d'EXCITATION AUTOUR DE λ = 1035 Å

Nos résultats		réf. (25)	
(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
95382		95508	
95960	578	95966	458
96461	501	96568	602
96988	527	96990	422
97586	598	97434	444
98039	453		
98624	585		
99191	567		

$\Delta\nu_{moy}$ = 544 cm^{-1} $\Delta\nu_{moy}$ = 481 cm^{-1}

Nous avons estimé la valeur absolue de la partie continue de la section efficace de production de la fluorescence visible de la figure 1a (environ 2Mb à λ = 1360 Å) par comparaison à la valeur absolue de la section efficace de production de la fluorescence ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) de CS_2^+ (figure 3). Cette valeur comparée à la partie continue de la section efficace d'absorption [12] ($\approx$ 7 Mb à λ = 1360 Å) donne un rapport de branchement d'environ 0,3. Par contre, la production de la fluorescence visible à partir des états de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{X}$ de CS_2^+ est beaucoup plus faible (0,4 - 0,9 %). L'évaluation de ce rendement pour la production de la fluorescence visible est plus difficile à établir dans la région d'excitation 1000 - 1200 Å à cause de l'absence de résultats expérimentaux sur les sections efficaces d'absorption. La comparaison à la section efficace de photoionisation présente elle aussi une certaine difficulté ; nous avons normalisé la courbe d'efficacité de photoionisation (u. arb.) obtenue par Dibeler et Walker [21] à celle de Cook et Ogawa à λ =850 Å (σ_i=25,3 Mb). Ainsi nous avons pu

estimer le rapport de branchement entre la production de la fluorescence visible et U.V. et l'ionisation à partir des états de Rydberg et sur le continuum (tableau 3).

TABLEAU 3 a

ESTIMATION DU RAPPORT DE BRANCHEMENT ENTRE LA PRODUCTION DE LA FLUORESCENCE VISIBLE ET U.V. D'UNE PART ET LES SECTIONS EFFICACES D'IONISATION ET D'ABSORPTION RESPECTIVEMENT DANS LES DOMAINES d'EXCITATION 1000 - 1200 Å et 1200 - 1400 Å D'AUTRE PART.

	σ (Mb) (a)			Y %		
λ (Å)	fluorescence visible	fluorescence U.V.	ionisation absorption	visible	U.V.	Remarques (b)
00	1,65	0,85	12,3	13,4	6,9	C
35,5	0,67	1,97	41,5	1,6	4,7	M
70	2,13	1,04	10,3	20,7	10,1	C
16,6	1,46	2,37	24,7	5,9	9,6	M
30	2,30	1,11	4,5	51,1	24,7	C
56	2,21	0,84	12	18,4	7	C
79,3	0,52	0,40	57,6	0,9	0,7	M
86,5	0,55	0,34	91,2	0,6	0,4	M
37	2,29	1,28	12	19,1	10,6	C
42,6	0,32	0	72	0,4	0	M
69	0,34	0	93,6	0,4	0	M

(a) estimée sur les maxiums à partir de la hauteur du pic au-dessus du continuum

(b) M = Maximum ; C = Continuum

Ce rapport de branchement apparaît dans la région 1000 - 1200 Å environ deux fois plus important sur la partie continue que sur les états de Rydberg , tandis que les résultats de Cook et Ogawa[7], il est vrai à plus courtes longueurs d'onde d'excitation, montrent que le rendement quantique pour la production des neutres (c'est la différence entre 100 et le rendement quantique d'ionisation) est légèrement plus importante sur les états de Rydberg que sur la partie continue. Une surestimation de ce dernier dans notre expérience n'est pas à écarter[(a)] et nous pensons que cette partie du spectre doit être réinvestiguée.

Le processus de fluorescence moléculaire au-dessus du potentiel d'ionisation, s'il se confirme, revêt à nos yeux une importance particulière puisqu'il permettrait d'expliquer certaines " anomalies " constatées dans l'étude de la photoionisation , comme par exemple l'apparition d'électrons d'énergies constantes dans les spectres de photoélectrons pendant que l'énergie du photon incident varie[22] [23]. Dans ce cas, c'est l'énergie du photon de fluorescence qui varie. Ce processus a été évoqué par Kleimenov et al.[23] mais contredit récemment par Eland[31] dont les spectres de photoélectrons obtenus à plusieurs longueurs d'onde d'excitation n'ont pas montré l'existence d'électrons d'énergies constantes avancée par Kleimenov et al.[23]

(a) Dans le traitement de ces résultats, nous avons tenu compte du bruit de fond des photomultiplicateurs (P.M.) qui était négligeable (0-2cps) pour le P.M. RTC 56 SB UVP et de l'ordre de 70 cps pour le P.M. RTC XP 2020 pour un taux de comptage d'environ 13000 cps. Cette mesure du bruit de fond se fait quand la lumière est coupée dans la chambre expérimentale et ne tient pas compte de la lumière parasite qui est présente quand le faisceau incident pénètre dans la chambre expérimentale sans gaz. Cependent, cette lumière parasite, mesurée dans une autre expérience, était négligeable pour le P.M. RTC 56 SBUVP et d'environ 200 cps pour le P.M. RTC XP 2020 dans les conditions du spectre de la figure 1a.

2. Région d'excitation 850 - 1000 Å (14,6 - 12,4 eV)

Les spectres d'excitation de fluorescences visible et U.V. dans la région 850 - 1000 Å enregistrés avec une bande passante de 0,4 Å FWHM sont montrés sur la figure 3. Au-dessus du seuil de formation de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de CS_2^+ (λ = 977 Å), la production de la fluorescence visible augmente considérablement suite à l'émission $(\tilde{A}-\tilde{X})$ tandis que la fluorescence U.V. reste très faible et décroît lentement. Le spectre d'excitation de la fluorescence $(\tilde{A}-\tilde{X})$ de CS_2^+, que nous allons considérer comme une section efficace partielle de photo-ionisation pour former l'état $\tilde{A}$ de CS_2^+, apparaît dominé par des structures étroites d'autoionisation superposées à une partie continue, d'intensité beaucoup plus faible, due à l'ionisation directe. Les structures d'autoionisation correspondent aux états de Rydberg des différentes séries convergeant vers l'état $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ de CS_2^+ qui ont été observées dans les spectres de photoabsorption [9] [10] et de photoionisation[8]. Il est bien évident qu'une section efficace partielle montrant les structures d'autoionisation avec autant de détails (figure 3) permet une comparaison significative avec un calcul théorique de cette section efficace dans lequel on inclut l'autoionisation. Cependant, un tel calcul théorique n'étant pas disponible, nous allons nous contenter, comme pour les précédents résultats, de nous limiter à une discussion qualitative de l'autoionisation observée indiquant ses tendances en termes de rapports de branchement d'autoionisation à partir des différents états de Rydberg. Ces rapports de branchement pour la formation de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de CS_2^+ dans la région 960 - 857,5 Å sont montrés dans le tableau IIIb et comparés aux résultats d'Eland[24]. Dans la région (857 - 913 Å) les valeurs de la section efficace de photoionisation (σ_i) adoptée dans ce tableau étaient celles de la référence (24) normalisée en échelle absolue à la valeur donnée par Cook et Ogawa[7] à λ = 857, Å. A plus basse énergie (900 - 960 Å) nous avons pris les valeurs de la section efficace d'ionisation données dans la réf. (7)[(a)]. On peut remarquer que le rapport de branchement dans

---

(a) K (cm^{-1}) = σ(Mb) x 26,86755

TABLEAU III b

Rapport de branchement de photoionisation pour former l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de CS_2^+ à des longueurs d'onde sélectionnées

Longueur d'onde (A)	Ionisation totale σ_i(Mb) (a)		CS_2^+ $\tilde{A}^2\Pi_u$	Rapport de branchement $\frac{\sigma(\tilde{A})}{\sigma_i}$ Nos (b)	valeurs (c)	réf.(24) (d)	Remarques (e)
		Réf(7)					
959,3	-	70	23,7	0,339			
957,6	-	54	13,7	0,253	0,293		pic ; n = 3 (III')
954,6	-	76,7	30,3	0,395			C
940,0	-	32,4	7,9	0,245	0,284		pic ; n = 4 (III)
932,5	-	71,1	20,9	0,294			C
928,0	-	55,5	12,7	0,229			pic ; n = 4 (IV)
913	26,3	30,0	7,9	0,263	0,300		C
909,3	121,9	111,7	36,4	0,336	0,299	0,309	pic ; n = 5 (III)
902,2	27,3	32,0	8,7	0,272	0,319		C
899,8	93,0	66,6	23,7	0,356	0,255	0,356	pic ; n = 5 (IV)
892,0	25,3	29,4	7,5	0,255	0,296		C
889,3	77,4	54,7	23,1	0,422	0,298	0,367	pic ; n = 6 (III)
886,0	25,3		9,1		0,360	0,558	C
884,6	69,8		15,9		0,228	0,387	pic ; n = 6 (IV)
881,2	24,3		9,0		0,370	0,582	fenêtre ; n = 3 (VII)
879,0	54,1		10,7		0,198	0,309	pic ; n = 7 (III)
877,3	29,3		7,7		0,263	0,606	C
876,4	54,1		14,3		0,264	0,333	pic ; n = 7 (IV)
874,3	24,3		6,8		0,280	0,441	C
871,4	47,0		11,7		0,249	0,240	pic ; n = 8 (IV)
860,0	27,8		8,5		0,306	0,433	C
857,5	26,8		8,4		0,313	0,433	C

léduits à partir des courbes d'efficacité de photoionisation de la réf. (24) mises en échelle absolue par la comparaison aux valeurs de la réf. (7) à λ = 857,A (voir texte).

valeurs obtenues en comparant à σ_i de la réf (7)

en comparant à σ_i de la 2ème colonne (réf. 24)

léduits à partir des valeurs $\frac{\sigma_A}{\sigma_X}$ données dans la fig. 4 de la réf. 24 (voir texte)

: Continuum ; n = 5 (III) veut dire l'état de Rydberg n = 5 de la série III (réfs 9,10).

toute la région ne varie pas beaucoup entre les états de Rydberg et le continuum et possède des valeurs moyennes de 0,256 et 0,305 respectivement sur les états de Rydberg et sur le continuum. Nos valeurs sont assez cohérentes et ne s'écartent pas sensiblement de la valeur moyenne (écart maximum 0,058) ce qui est compatible avec l'idée d'une variation douce de la partie continue de la section efficace de photoionisation dans un domaine d'énergie assez réduit ($\approx$ 1,5 eV). Ces résultats sont en accord avec ceux de Kleimenov et al.[23] qui donnent une valeur d'environ 0,5 pour le rapport $\frac{\tilde{A}}{\tilde{X}}$

L'accord est aussi bon avec les résultats d'Eland[24] à basse énergie mais une déviation notable apparaît à plus courte longueur d'onde.

Notre spectre de la figure 3 montre aussi l'état de Rydberg n = 3 de la série VII convergeant vers l'état $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ qui apparaît avec un profil de fenêtre identique à celui observé en ionisation totale[24]. Cet état de Rydberg semble perturber celui n = 7 de la série III convergeant vers l'état $\tilde{B}$ de CS_2^+ qui présente une section efficace anormalement faible[a]. Les états de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{B}$ de CS_2^+ apparaissent aussi avec le même profil en pic (caractérisé par un paramètre q de Fano très grand) que celui observé en photoionisation. Dans ce cas, la durée de vie de l'autoionisation (τ) peut être déduite à partir de la largeur à mi-hauteur (Γ) des états de Rydberg. Les valeurs ainsi trouvées sont montrées dans le tableau IV et sont comparées à celles déduites de la figure 4 de la réf. (24). On peut remarquer que la largeur d'autoionisation des premiers membres des séries de Rydberg décroissent en $\frac{1}{(n^*)^3}$ approximativement .

La largeur de 0,8 Å qui est la plus petite mesurée dans notre spectre indique probablement la largeur expérimentale convoluée de notre résolution (0,4 Å FWHM) et de l'enveloppe rotationnelle de CS_2 à température ambiante ; dans ce cas, les vraies largeurs d'autoionisation sont plus faibles et les durées de vie plus grandes.

(a) comparer les différents membres des séries III et IV. D'ailleurs c'est le rapport de branchement d'autoionisation déterminée pour cet état de Rydberg qui s'écarte le plus de la valeur moyenne.

TABLEAU IV

Durée de vie d'autoionisation déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics correspondant aux états de Rydberg des deux séries III et IV, convergeant vers l'état $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ DE CS_2^+, de la fig. 3

ngueur onde (Å)	largeur d'autoionisation nos résultats (Å)	(meV)	réf.(24) (Å)	Durée de vie (10^{-14} sec)	n^* (réf. 10)	Rqs (réf. 10)
959,3	1,2	16		4,1	2,960	n = 3, I
954,6	3,2	44		1,5	3,025	n = 4, I
932,5	5,0	71		0,9	3,386	n = 4, I
909,3	1,25	19	1,2	3,5	4,037	n = 5, I
899,8	1,5	23	1,3	2,9	4,405	n = 5, I
889,3	0,8	13	1,3	5,1	5,056	n = 6, I
884,6	1,1	17	1,2	3,9	5,402	n = 6, I
876,4	0,86	14	0,7	4,7	6,393	n = 7, I
873,1	1,0	16		4,1	7,087	n = 8, I
871,4	0,84	14		4,7	7,400	n = 8, I
869,1	0,8	13		5,1		n = 9, I

Finalement, la région du seuil d'ionisation ($\approx$ 970 Å) montre clairement trois marches d'escalier que nous attribuons au processus d'ionisation directe vers les trois premiers niveaux de vibration de l'état $\tilde{A}$ de CS_2^+ ; en plus, chacune de ces marches montre un dédoublement très net (voir encart fig. 3) qui est dû aux deux composante 3/2 et 1/2 du couplage spin-orbite de l'état $\tilde{A}$. Nous avons calculé les énergies de ces composantes pour les niveaux vibrationnels v = 0, 1 et 2 à partir de la position à mi-hauteur de chacune des marches (tableau 5) que nous comparons aux valeurs

TABLEAU 5

Composantes spin-orbite et énergies d'ionisation des premiers niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de CS_2^+

	Spectroscopie de photo-électrons Réf. (31)				Spectroscopie de photo-électrons Réf. (2)		Spectroscopie optique Réf. (4)(a)	
	Longueur d'onde (Å) ± 0,1	Energie (eV) ± 0,002	S-O meV(cm^{-1})	Longueur d'onde (Å)	S-O (cm^{-1})	Energie (eV)	S-O (cm^{-1})	Energie (eV)	S-O (cm^{-1})
3/2	976,65	12,695	19(161)	976,6	189	12,689	180	12,695	(176)
1/2	975,15	12,714		974,8				12,717	
3/2	971,35	12,764	21(169)	971,3	202			12,763	192
1/2	969,8	12,785		969,4				12,787	
3/2	965,8	12,838	21(169)	965,6	139			12,838	145
1/2	964,2	12,859		964,3				12,856	

(a) L'échelle d'énergie n'étant pas établie par rapport à l'état fondamental de CS_2, ces énergies peuvent être d'abord calculées par rapport au sous niveau $\Omega = \frac{3}{2}$ de l'état $\tilde{A}$ (v = 0). La séparation spin-orbite de l'état $\tilde{X}$, v = 0 (440 cm^{-1}) nécessaire pour positionner les sous-niveaux $\Omega = \frac{1}{2}$ de l'état $\tilde{A}$ a été obtenue à partir de la transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$, (0-0, $\Omega = \frac{3}{2}$ et $\Omega = \frac{1}{2}$) de la même référence. Enfin, pour faciliter la comparaison, nous avons pris notre valeur comme origine pour l'énergie de l'état $\tilde{A}$ (v = 0, Ω = 3/2).

connues. L'accord est relativement bon entre les différents types de résultats. D'ailleurs, un calcul approché de la séparation spin-orbite (S.O.) dans l'état $\tilde{A}^2\pi_u$ de CS_2^+ $(2\pi_u^{-1})$ à partir de la séparation S.O. du soufre atomique pondéré par le poids de l'orbitale atomique $3p_S$ dans l'orbitale moléculaire $2\pi_u$ de CS_2 (nous avons considéré comme coefficients ceux du développement de l'orbitale équivalente $1\pi_u$ de CO_2 sur les orbitales 2p de l'oxygène[33], soit 0,49) conduit à une valeur d'environ 190 cm^{-1} en accord avec les résultats expérimentaux[a].

D'autre part, il était possible d'estimer, à partir de la hauteur de ces marches, le rapport de branchement

$$\frac{\sigma(\Omega = \frac{3}{2})}{\sigma(\Omega = \frac{1}{2})}$$

aux seuils d'ionisation relatifs aux niveaux vibrationnels v = 0, 1 et 2 de l'état $\tilde{A}$. Les valeurs ainsi trouvées (1,9 ; 2,5 et 4,3 respectivement pour les niveaux v = 0, 1 et 2) montrent un écart très net du rapport statistique qui s'accentue avec l'énergie d'excitation. L'attribution de cette déviation du rapport statistique à la coïncidence d'autres modes de vibration observée en spectroscopie de photoélectrons[31] avec l'énergie du sous-niveau $\Omega = 3/2$ et qui entraînerait une section efficace apparente de ce dernier plus importante ne nous semble pas suffisante ; en effet, des modes de vibration identiques doivent alors être associés au sous-niveau $\Omega = \frac{1}{2}$ et participeront à renforcer celui-là de façon équivalente.

La section efficace de production de la fluorescence CS (A-X) par photodissociation de la molécule CS_2 avec des photons dans le domaine de longueur d'onde 850 - 1000 Å montre clairement des structures étroites assez bien comparables à celles observées dans le spectre de la figure 3a. Ces structures correspondent aux états de Rydberg des séries convergeant vers l'état $\tilde{B}$ de CS_2^+ et elles sont interpretées par la prédissociation de ces états de Rydberg dans la limite de dissociation CS (A) + S. La section efficace de ces états de Rydberg mesurée dans le spectre de la figure 3b est très faible comparée à la section efficace

(a) L'accord n'est pas aussi bon entre la valeur de la séparation spin-orbite de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de CS_2^+ $(2\pi_g^{-1})$ calculée de la même façon et celle obtenue expérimentalement (respectivement ~ 397

de formation de l'état $\tilde{A}$ de CS_2^+ et prouve que la prédissociation (ici dans la limite CS (A) + S) est un processus très faible devant l'autoionisation. Nos résultats montrent aussi que les intensités relatives des pics de la série III - comparées à celles de la série IV - sont plus faibles dans le spectre de la figure 3b, résultant de la prédissociation de CS_2, que dans celui de la figure 3a. Nous donnerons dans le tableau 6 le rapport entre la prédissociation vers la limite CS (A) + S et l'autoionisation vers l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de CS_2^+ de quelques-uns de ces états de Rydberg.(a)

TABLEAU 6

Rapport entre la prédissociation vers la limite CS(A) + S et l'autoionisation vers l'état A de CS_2^+ de quelques membres des séries Rydberg convergeant vers l'état B de CS_2^+(b)

longueur d'onde (Å)	Rapport $\frac{\sigma(CS,A)}{\sigma(CS_2^+,\tilde{A})}$ (%)	Remarques
959,3	3,5	n = 3, III'
954,6	1,6	n = 4, III
932,5	4,7	n = 4, IV
909,3	1,4	n = 5, III
899,8	4,5	n = 5, IV

(a) le rapport de branchement d'autoionisation vers l'état $\tilde{A}$ de CS_2^+ étant d'environ 0,3 (tableau 3), le rapport entre la prédissociation vers la limite CS (A) et l'ionisation totale ($\tilde{X}+\tilde{A}$) se déduit de celui donné dans le tableau 6 par une simple multiplication par 0,3.

(b) Ce rapport est déterminé à partir de la hauteur au-dessus du continuum dans chacun des spectres des pics correspondant aux états de Rydberg.

Il est à noter que ce rapport entre la dissociation dans la limite CS (A) et l'ionisation directe vers l'état $\tilde{A}$ de CS_2^+ (parties continues des deux spectres) mesuré à $\lambda \approx 870$ Å et $\lambda = 940$ Å est de l'ordre de 5,8 % et 7,4 % respectivement. Ce résultat doit être interprété par une excitation significative vers les continuums de dissociation de CS_2 dans ce domaine de longueur d'onde. Le taux de prédissociation dans la limite CS (A) plus élevé pour la série IV que pour III est d'ailleurs confirmé par le rendement quantique d'ionisation plus faible pour la série IV[7]. La prédissociation des états de Rydberg en compétition avec l'autoionisation dans un large domaine d'excitation au-dessus du potentiel d'ionisation revêt une importance particulière. En effet, les récents spectres de photoélectrons de seuil [22] [33] (TPES) ont prouvé l'existence d'une autoionisation résonante dans des régions d'excitation où les états vibroniques de l'ion ne peuvent pas être formés sans violation du principe de Franck-Condon[a] ("F-C gap") et cela dans le cas de plusieurs molécules. Or l'existence dans le domaine d'excitation d'une dissociation directe et d'une prédissociation en compétition avec l'ionisation directe et/ou l'autoionisation permet d'interprêter ce phénomène tout en respectant le principe de F. C.

---

[a] Voir discussion plus détaillée dans la réf. (22) où des électrons de seuil ont été observés en excitant dans la région d'énergie entre les seuils d'ionisation des états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ de N_2O^+. Cette observation est assez inattendue surtout quand on sait que l'émission d'un électron d'énergie nulle ne peut se faire que quand l'énergie du photon coïncide avec un seuil d'ionisation et que les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ de N_2O^+ ont des géométries identiques à celle de l'état fondamental de N_2O. Dans ce cas, ni l'ionisation directe, ni l'autoionisation des états de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{A}$ ne peuvent former des niveaux vibrationnels très excités de l'état $\tilde{X}$ (environ 1 - 2 eV au-dessus du seuil).

Deux mécanismes différents ont été déjà évoqués[22] ; tout d'abord, la prédissociation des états de Rydberg suivie d'une autoionisation qui, par le transfert important de l'énergie électronique en énergie de vibration, permet d'expliquer la formation des niveaux vibrationnels très excités de l'ion en dehors de la zone de F.C. L'autre interprétation évoque simplement l'autoionisation des états de Rydberg directement en supposant qu'il y a une très grande probabilité d'émission d'électrons d'énergie nulle (ce qu'on n'est pas encore en mesure de prouver) afin de compenser les faibles facteurs de F.C. Les intensités relatives des pics observés dans un spectre de photoélectrons de seuil aux énergies d'excitation des états de Rydberg refléteront dans un cas la prédissociation de la molécule et dans un autre son autoionisation. Une comparaison rapide de nos spectres d'excitation de la fluorescence due à la dissociation et des spectres de photoélectrons de seuil dans le cas de N_2O[35] nous semble favoriser l'interprétation des spectres d'électrons de seuil par le processus de dissociation suivie d'une autoionisation. En effet, les intensités relatives des états de Rydberg correspondant à des différentes séries sont comparables dans les deux spectres. Dans le cas de CS_2, les spectres de photoélectrons de seuil[33b] ont aussi montré des structures aux énergies d'excitation des états de Rydberg en dehors de la région F.C. On s'attend donc, si notre interprétation est correcte, à ce que les intensités relatives des pics de photoélectrons de seuil montrent une nette différence entre les séries III et IV par rapport à l'autoionisation (voir tableau 6). Les résultats sur CS_2[33b] semblent confirmer notre interprétation. Ce travail va être poursuivi et étendu à d'autres molécules que nous avons étudiées en fluorescence (OCS, CO_2, etc...).

3. Régions d'excitation 760 - 860 Å et 350 - 760 Å

Dans ces régions d'excitation, l'énergie du photon est supérieure au seuil d'ionisation de l'état $\tilde{B}$ ($5\sigma_u^{-1}$) de CS_2^+. Il était donc possible d'enregistrer simultanément les spectres d'excitation des deux fluorescences ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) et ($\tilde{B}$-$\tilde{X}$) que nous présentons dans les figures 4 et 5 respectivement et pour les deux régions

(figures (a) pour ($\tilde{A}$-$\tilde{X}$) et figures (b) pour ($\tilde{B}$-$\tilde{X}$)). Ces deux spectres sont normalisés au flux de la lumière incidente. La mise en échelle absolue de nos spectres de fluorescence dans les divers domaines d'excitation (même les spectres de dissociation en neutres, voir § précédents) a été faite de la façon suivante : Cook et Ogawa[7] ont donné la valeur absolue de la section efficace de photoionisation à λ = 750 Å (1080 cm^{-1}, soit 40,2 Mb); d'autre part, Eland[24] donne, à partir des spectres de photoélectrons le rapport de branchement pour former les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CS_2^+ (0,28 et 0,22 respectivement). La combinaison de ces résultats donne les valeurs absolues de 11,3 Mb pour la section efficace de l'état $\tilde{A}$ et 8,8 Mb pour l'état $\tilde{B}$. Il est bien évident que cette normalisation pourrait entraîner une erreur systématique sur les valeurs absolues déduites de nos spectres, mais non pas sur les valeurs relatives.

La section efficace partielle de l'état $\tilde{B}$ (figure 4,b) est complètement dominée par les structures d'autoionisation des états de Rydberg des séries convergeant vers l'état $\tilde{C}$ de CS_2^+ (environ 5 fois le continuum à $\lambda \approx 830$ Å) , tandis que la section efficace de l'état $\tilde{A}$ montre des structures étroites d'autoionisation mais avec des sections efficaces relativement plus faibles. Les profils de Rydberg de la série V se ressemblent dans chacune des sections efficaces partielles et sont identiques aux profils observés en ionisation totale[24] [34]. C'est le cas aussi des membres n = 4 et 5 de la série VII ; les Rydbergs de la série IV qui sont faibles dans les deux sections efficaces semblent avoir un profil différent dans $\tilde{A}$ et dans $\tilde{B}$. Une observation plus détaillée est fournie dans le spectre de la figure 6 qui montre les sections efficaces des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ dans la région 765 - 795 Å avec une résolution de 0, 2 Å FWHM. Ce spectre montre que les autres membres de la série VII ($n \geqslant 6$) qui apparaissent clairement dans la section efficace de l'état $\tilde{A}$ sous forme de fenêtres de résonance, comme les premiers membres, sont complétement absents dans la section efficace de $\tilde{B}$. Inversement, d'autres structures de formes asymétriques, accompagnant les membres de la série VII vers les plus courtes longueurs d'onde, apparaissent clairement

dans la section efficace de $\tilde{B}$ et sont presque inexistantes dans $\tilde{A}$. Cette observation, assez inattendue pour le processus d'autoionisation, ressemble en partie à celle de la molécule d'oxygène où nous avons mis en évidence la prépondération de l'autoionisation vers l'état $b^4\Sigma_g^-$ des séries convergeant vers B et C de O_2^+ (chapitre II). Cependant, la nouveauté dans le cas de CS_2 est la mise en évidence d'une autre série convergeant vers la même limite ($\tilde{C}$ de CS_2^+) et qui s'autoionise préférentiellement vers le continuum déjà défavorisé. Nous n'avons actuellement aucune explication pour ce processus.

Au seuil d'ionisation de l'état $\tilde{B}$, la section efficace de cet état montre à 856,6 Å une augmentation très nette en marche d'escalier indiquant un processus d'ionisation directe au seuil (comme c'était le cas de la plupart des sections efficaces partielles étudiées), pendant que la section efficace de l'état $\tilde{A}$ diminue brutalement au passage de ce seuil (figure 4). Un phénomène identique a été déjà mis en évidence dans le cas de la molécule d'azote et interprété en terme de continuité de la force d'oscillateur. Nous proposons une interprétation similaire pour la présente observation.

Le seuil d'ionisation de l'état $\tilde{B}$ peut être directement obtenu à partir de la position à mi-hauteur de cette marche. La valeur ainsi trouvée ($\lambda = 856{,}6 \pm 0{,}1$ Å soit $14{,}474 \pm 0{,}002$ eV) est en bon accord avec les résultats de spectroscopie de photo-électrons à haute résolution[2] (14,474 eV) ainsi qu'avec ceux de la spectroscopie optique[4] (14,475 eV calculés à partir du niveau v = 0 de l'état $\tilde{A}$, $\Omega = 3/2$ (tableau 5) et des nombres d'onde des transitions $\tilde{B} - \tilde{X}$ et $\tilde{A} - \tilde{X}$, $\Omega = 3/2$).

La valeur absolue de la section efficace de l'état $\tilde{B}$ à son seuil d'ionisation peut être déterminée à partir de la hauteur de la marche d'escalier, soit 4, 7 Mb ; la diminution observée dans le même temps dans la section efficace de $\tilde{A}$ est d'environ 1,4 Mb ce qui définit, en suivant un raisonnement similaire à celui dans N_2, un rapport de branchement d'autoionisation de l'ordre de 0,305 pour les membres de nombres quantiques très élevées (quasi-continuum d'états de Rydberg) des séries convergeant vers l'état $\tilde{B}$ de CS_2^+. Ce rapport est très proche de celui obtenu pour les premiers membres de ces états de Rydberg et indique vraisemblablement un couplage électronique entre ces états de Rydberg et le continuum de l'état

Dans le but de comparer nos résultats dans ce domaine d'excitation (760 - 860 Å) à ceux d'Eland[24], nous avons déterminé le rapport de branchement vers les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CS_2^+ sur les pics d'autoionisation et sur le continuum que nous présenterons dans le tableau 7. Nos résultats montrent que le rapport de branchement vers l'état $\tilde{B}$ qui est généralement de l'ordre de 0,6 sur le continuum (voir λ = 770 Å) augmente jusqu'à environ 2 sur le maximum correspondant à l'état de Rydberg n = 4 de la série V. Ce rapport de branchement a l'avantage de se prêter facilement aux comparaisons avec d'autres types de résultats tels par exemple ceux de la spectroscopie de photoélectrons. Un bon accord qualitatif est obtenu avec les résultats d'Eland (figure 5 de la référence 24) concernant la décroissance progressive du taux d'autoionisation vers $\tilde{B}$ comparé à celui vers $\tilde{A}$ des membres successifs de la série V ; cependant, nos valeurs données dans le tableau 7 sont généralement plus faibles que celles d'Eland (presque la moitié sur les pics de la série V).

Dans la région d'excitation 350 - 760 Å, les sections efficaces partielles des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ montrent plusieurs structures assez larges. D'autre part, le continuum sous-jacent de $\sigma(\tilde{A})$ montre aussi une large structure dans la région 750 - 850 Å. Ces structures ne peuvent pas être attribuées à la formation de CS^+ dans les états $\tilde{A}^2\Pi$ et $\tilde{B}^2\Sigma^+$ pour plusieurs raisons. L'émission $(\tilde{A}-\tilde{X})$ qui se produit essentiellement dans le domaine I.R. (6000-8000 Å) ne peut pas être détectée par nos photomultiplicateurs d'une part, et d'autre part, l'émission $(\tilde{B} - \tilde{X})$ n'a pas été observée[6] [14] et l'émission $(\tilde{B}-\tilde{A})$ est assez controversée[6] [13] ; de plus nombre de ces structures apparaissent sent en-dessous de l'énergie de l'ionisation dissociative pour former la limite $CS^+ (B\ ^2\Sigma^+) + S (^3P)$ située vers λ = 611 A. L'attribution de ces structures à des résonances de formes associées à l'éjection d'un électron à partir de l'orbitale $2\pi_u$ (état $\tilde{A}$ de CS_2^+) ou à partir de l'orbitale $5\sigma_u$ (état $\tilde{B}$) nous semble peu crédible, d'autant qu'il y a plusieurs structures dans chacune des sections efficaces. L'interprétation de ces structures par l'autoionisation d'états de Rydberg très larges probablement diexcités, convergeant vers des états de l'ion qui sont aussi très larges apparait plausible d'autant que deux états diexcités de l'ion CS_2^+ (états satellites) ont été observés dans les spectre de photoélectron obtenu avec la raie HeI (voir tableau 1).

TABLEAU 7

pport de branchement d'autoionisation et d'ionisation directe vers les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CS_2^+ dans la région 760 - 860 Å

ngueur onde(Å)	$\sigma(\tilde{B})$ (Mb)	$\sigma(\tilde{A})$ (Mb)	Nos résultats $\rho = \frac{\sigma(\tilde{B})}{\sigma(\tilde{A})}$	(réf. 24)	Rqs (a)
50	5,3	6,9	0,77		C
44,2	10,3	8,95	1,15		M
29,1	35,6	16,5	2,16		M,V,4
21,6	10,25	10,1	1,01		m,VII,4
20,0	14,0	12,9	1,08		C
08,5	6,85	14,15	0,48	0,63	-
06,5	5	14,3	0,35		C
05,4	8,6	16,0	0,54		M
03,6	28,1	20,3	1,38	3,3	M,V,5
00	13,4	16,2	0,83		-
91	5,4	14,2	0,38		C
90	17,0	18,3	0,93	1,6	M,V,6
70	8,5	14,6	0,58		C

(a) C : continuum; M: Maximum non attribué; M, V, 4 : Maximum de l'état de Rydberg n = 4, série V; m : minimum .

R E F E R E N C E S

(1) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, et C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy (Wiley, N.Y. 1970).

(2) M.J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Natalis, G. Caprace, et D. Roy, J. Electr. Spectrosc. 18, 295 (1980)

(3) A.W. Potts et G.H. Fattahallah, J. Phys. B 13, 2545 (1980)

(4) W.J. Balfour, Can, J. Phys. 54, 1969 (1976)

(5) L.C. Lee, D.L.Judge, et M. Ogawa, Can., J. Phys. 53, 1981 (1975)

(6) D. Cossart à publier dans J. de Phys. et réf. citées

(7) G.R. Cook et M. Ogawa, J. Chem. Phys. 51, 2419 (1969)

(8) J.H.D. Eland, Mol. Phys. 40, 917 (1980)

(9) Y. Tanaka, A.S. Jursa, et F.J. Leblanc, J. Chem. Phys. 32, 1205, (1960)

(10) M. Ogawa et H.C. Chang, Can. J. Phys. 48, 2455 (1970)

(11) L.C. Lee et D.L. Judge, J. Chem. Phys. 63, 2782 (1975)

(12) H. Okabe, J. Chem. Phys. 56, 4381 (1972)

(13) J.A. Coxon, P.J. Marcoux et D.W. Setser, Chem. Phys. 17, 403 (1976)

(14) D. Gauyacq et M. Horani, Can. J. Phys. 56, 587 (1978)

(15) J.E. Butler, W.S. Drozdoski et J.R. Mc Donald, Chem. Phys. 50 413 (1980)

(16) M. Toyoda, T. Ogawa, et N. Ishibashi, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 95 (1974)

(17) A.J. Yencha et K.T. Wu, Chem. Phys. 49, 127 (1980)

(18) M. Tsuji, H. Obase, M. Matsuo, M. Endoh, et Y. Nishimura, Chem. Phys. 50, 195 (1980).

(19) G.W. Taylor, D.W. Setser et J.A. Coxon, J. Mol. Spectrosc. 44, 108 (1972)

(21) V.H. Dibeler et J.A. Walker, J. Opt. Soc. Am. 57, 1007 (1967)

(22) T. Baer, P.M. Guyon, I. Nenner, A. Tabché-Fouhaile, R. Botter, L.F.A. Ferreira et T.R. Govers, J. Chem. Phys. 70, 1585 (1979)

(23) V.I. Kleimenov, Y.V. Chizhov et F.I. Vilesov, Opt. Spectrosc. 34, 144 (1973)

(24) J.H.D. Eland, Mol. Phys. 40, 917 (1980)

(25) W.M. Trott, N.C. Blais, E.A. Walters, J. Chem. Phys. 71, 1692, (1979)

(26) Y. Ond, S.H. Linn, H.F. Prest, M.E. Gress, et C.Y. Ng. J. Chem. Phys. 73, 2523 (1980)

(27) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III (Van Nostrand, Princeton, N.Y. 1966)

(28) K.P. Huber et G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, (Van Nostrand, Princeton, 1979).

(29) D. Cossart, J. Phys., 41, 489 (1980)

(30) C.E. Moore, Atomic Energy Levels, U.S. Natl . Bur. Stand. Circ. 467 (1949)

(31) R. Frey, B. Gotchev, W.B. Peatman, H. Pollak, et W. Schlag, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 26, 137 (1978)

(32) Handbuch der Physik, Molecules II, p. 103, éd. S. Flugge (1961

(33) a. J. Delwiche, M.J. Hubin-Franskin, P.M. Guyon, et I. Nenner J. Chem. Phys. 74, 4219 (1981)

b. résultats sur CS_2 non publiés des mêmes auteurs

(34) J.H.D. Eland et J. Berkowitz , J. Chem. Phys. 70, 5151 (1979)

(35) P.M. Guyon et al. à publier

F I G U R E S

(1) Spectres d'excitations de fluorescences visible (a) et U.V. (b) dans la région de longueur d'onde du photon incident 1000 - 1400 Å. La bande passante était de 2 Å FWHM.

(2) Quelques seuils de dissociation de la molécule CS_2 dans la région 4 - 11 eV.

(3) a. Section efficace partielle de photoionisation de l'état $\tilde{A}^2{}_u$ de CS_2^+ ; b. spectre d'excitation de la fluorescence U.V. Le domaine d'excitation est : 850 - 1000 Å et la bande passante 0,4 Å FWHM.

(4) Sections efficaces partielles de photoionisation des états $\tilde{A}^2{}_u$ (a) et $\tilde{B}^2{}^+_u$ (b) de CS_2^+ dans le domaine d'excitation 760 - 860 Å. La bande passante était de 0,4 Å FWHM (≈ 8 meV)

(5) Suite de la figure 4 dans la région d'excitation 350 - 760 Å. La bande passante est de 2 Å FWHM.

(6) Sections efficaces partielles de photoionisation des états $\tilde{A}^2{}_u$ (a) et $\tilde{B}^2{}^+_u$ (b) de CS_2^+ dans le domaine d'excitation 765 - 795 Å. La bande passante était de 0,2 Å FWHM (≈ 4 meV)

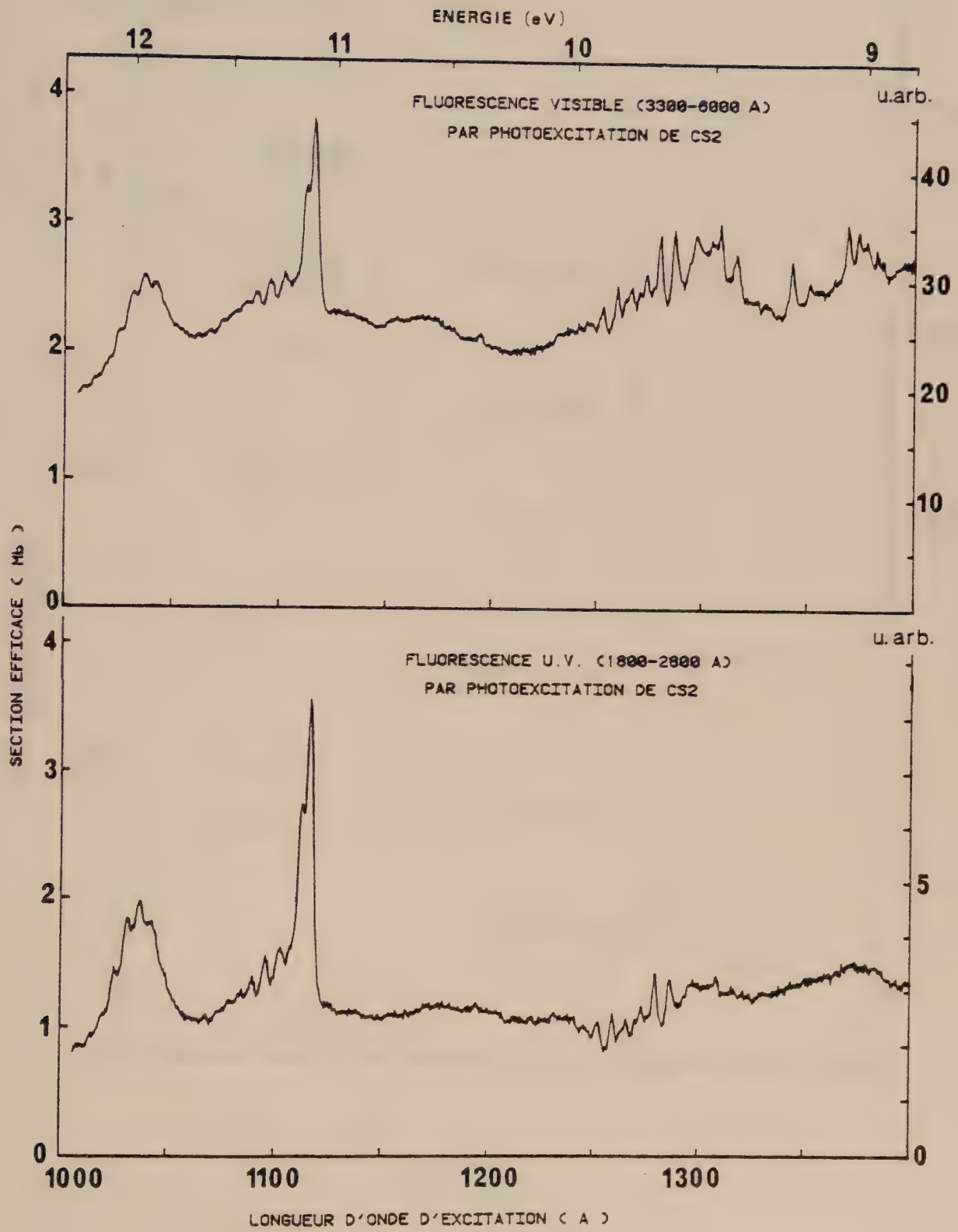

ENERGIE (eV)
12
11
10
9
FLUORESCENCE VISIBLE (3300-6000 A)
PAR PHOTOEXCITATION DE CS2
u.arb.
40
30
20
10
FLUORESCENCE U.V. (1800-2800 A)
PAR PHOTOEXCITATION DE CS2
u.arb.
5
SECTION EFFICACE (Mb)
0
1
2
3
4
1000
1100
1200
1300
LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION (A)

FIGURE 1

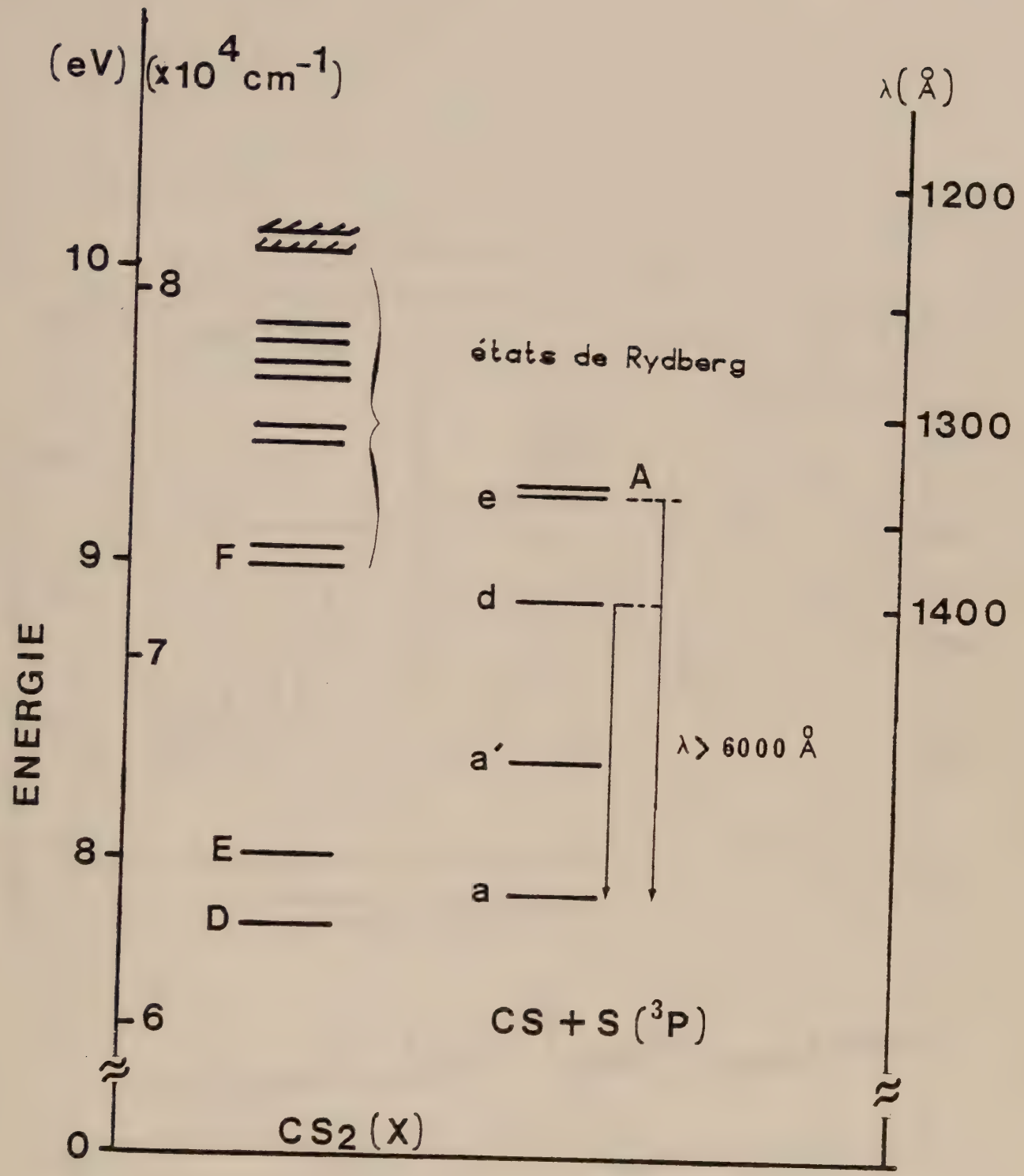

(eV)
(x10^4 cm^{-1})
λ(Å)
1200
1300
1400
10
8
9
7
8
6
0
ENERGIE
états de Rydberg
e
A
d
F
a'
λ > 6000 Å
E
D
a
CS + S (^{3}P)
CS$_2$ (X)

FIGURE 2

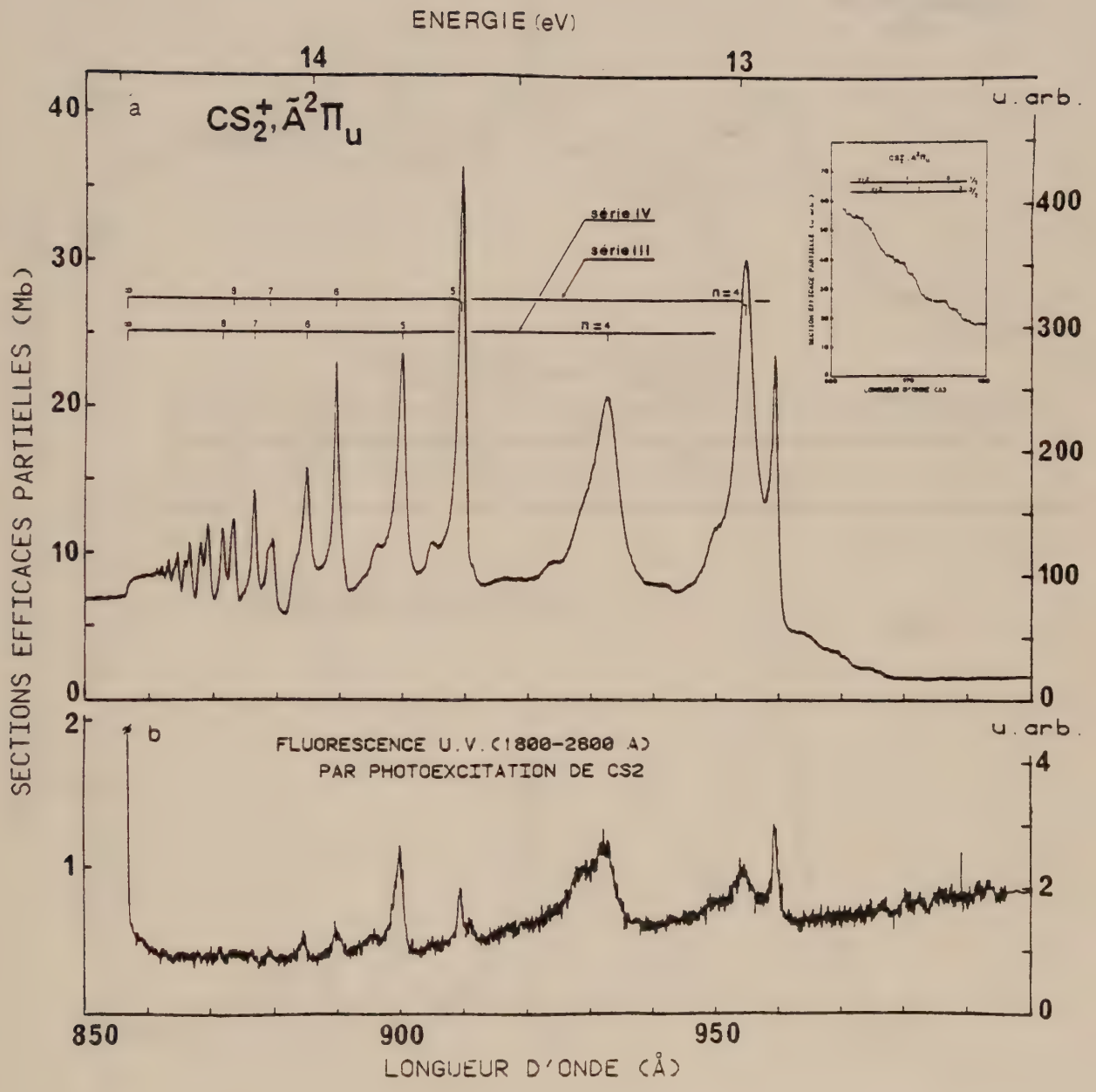

ENERGIE (eV)
14
13
a
$CS_2^+, \tilde{A}^2\Pi_u$
u. arb.
série IV
série III
n=4
n=4
SECTIONS EFFICACES PARTIELLES (Mb)
40
30
20
10
0
400
300
200
100
0
b
FLUORESCENCE U.V. (1800-2800 Å)
PAR PHOTOEXCITATION DE CS2
u. arb.
2
1
4
2
0
850
900
950
LONGUEUR D'ONDE (Å)

FIGURE 3

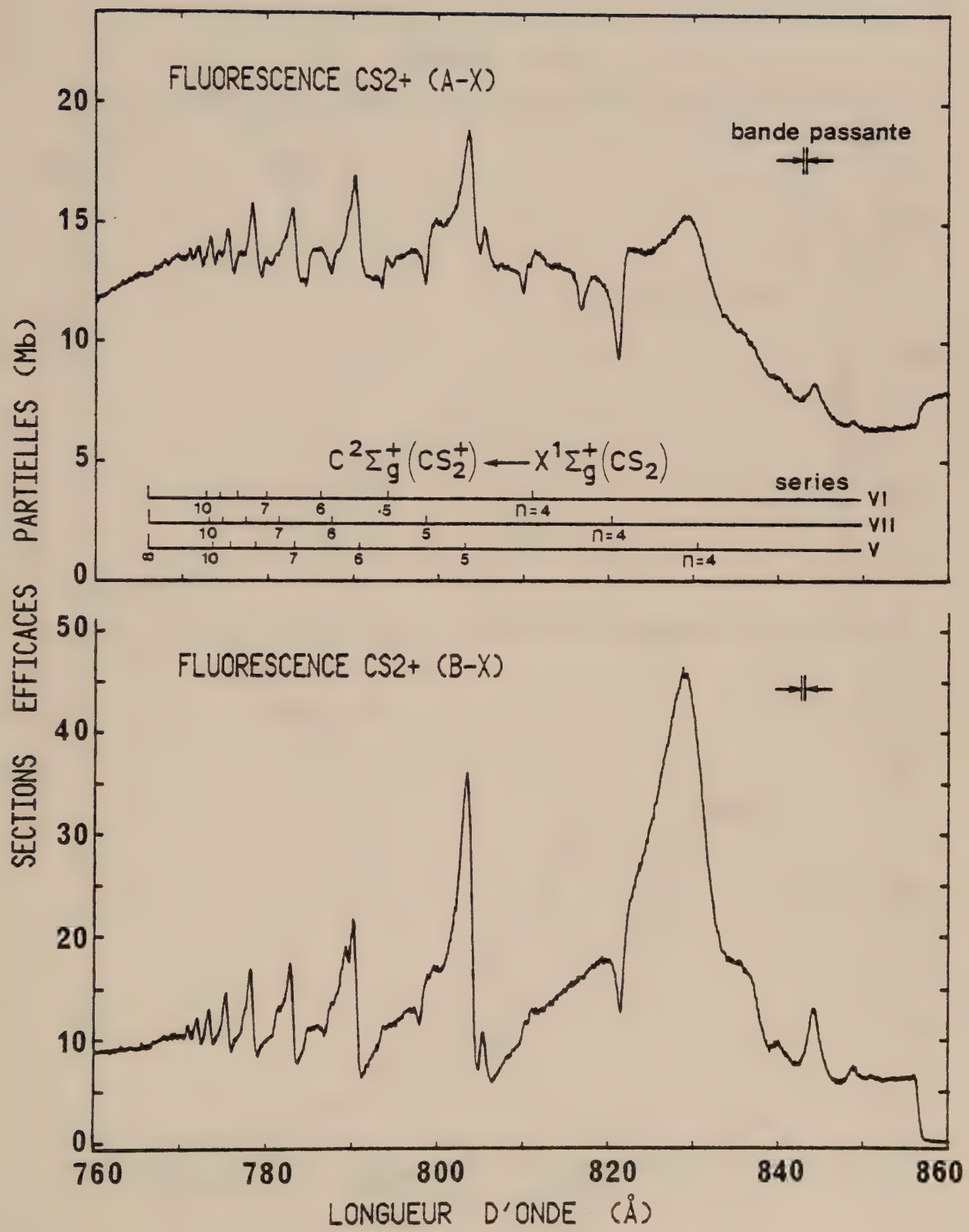

FLUORESCENCE CS2+ (A-X)
bande passante
$C^2\Sigma_g^+(CS_2^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(CS_2)$
series
VI
VII
V
n=4
FLUORESCENCE CS2+ (B-X)
SECTIONS EFFICACES PARTIELLES (Mb)
LONGUEUR D'ONDE (Å)
760
780
800
820
840
860

FIGURE 4

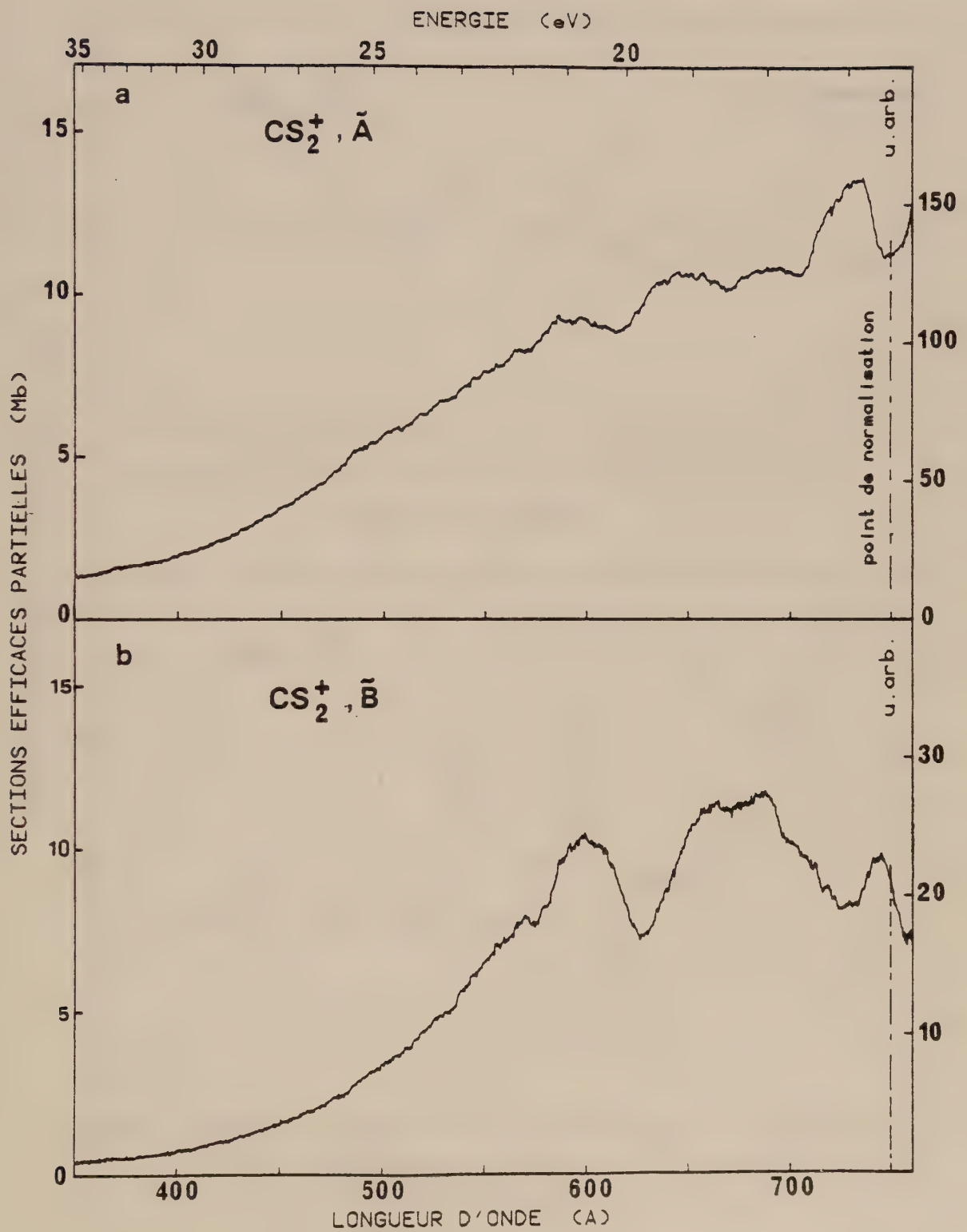

ENERGIE (eV)
35
30
25
20
a
CS_2^+ , $\tilde{A}$
u.arb.
150
100
50
0
point de normalisation
15
10
5
0
SECTIONS EFFICACES PARTIELLES (Mb)
b
CS_2^+ , $\tilde{B}$
u.arb.
30
20
10
15
10
5
0
400
500
600
700
LONGUEUR D'ONDE (A)

FIGURE 5

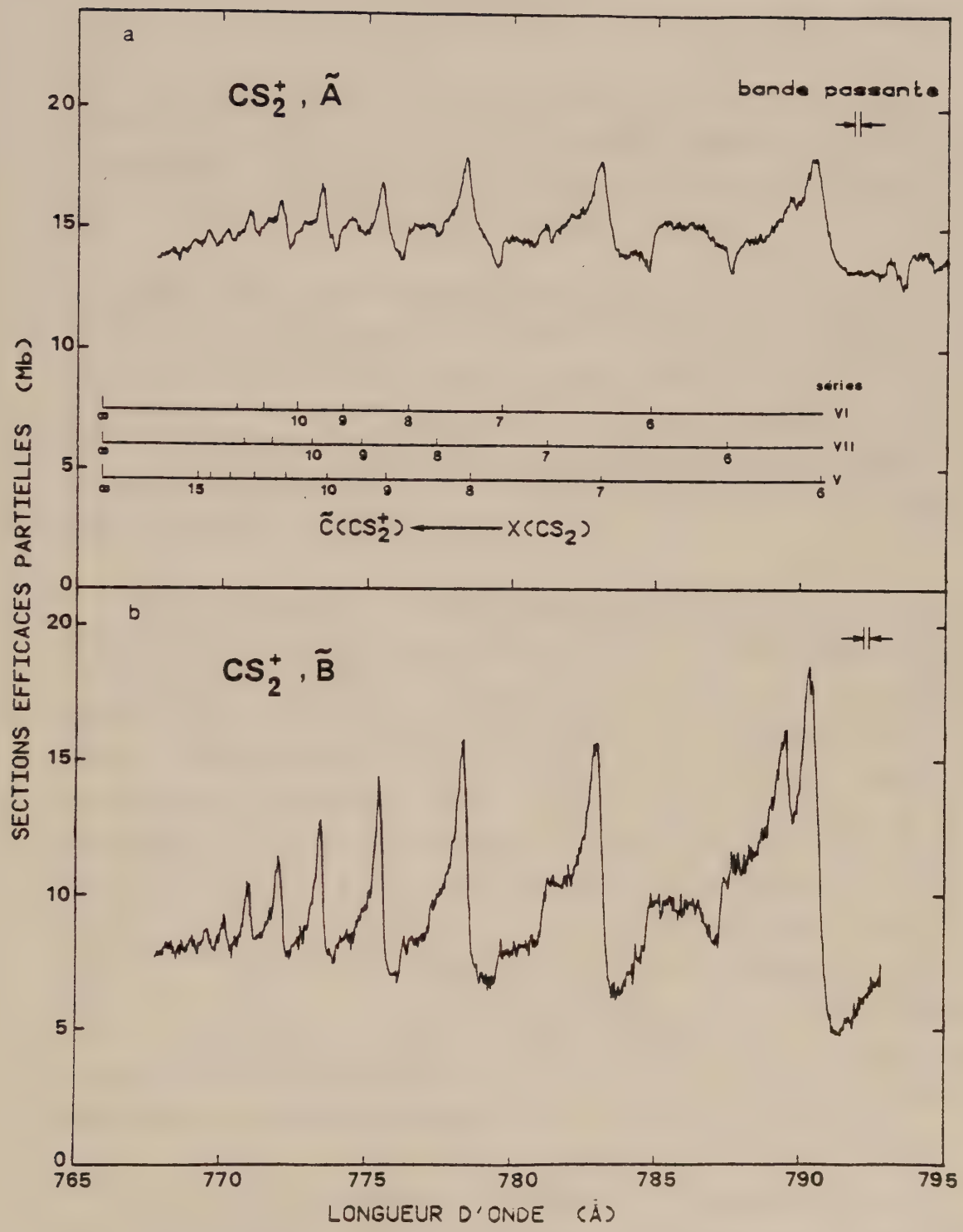

a
CS_2^+ , $\tilde{A}$
bande passante
séries
VI
VII
V
$\tilde{C}(CS_2^+)$ ← $X(CS_2)$
b
CS_2^+ , $\tilde{B}$
SECTIONS EFFICACES PARTIELLES (Mb)
LONGUEUR D'ONDE (Å)
0
5
10
15
20
765
770
775
780
785
790
795

FIGURE 6

C O N C L U S I O N

Nous pensons que l'objectif principal qui a motivé ce travail, à savoir l'étude des voies neutres ou ioniques de désexcitation d'états superexcités (états de Rydberg) qui dominent le spectre d'absorption dans la région 10 - 25 eV a été largement atteint.

Ainsi, dans le cas des molécules diatomiques où le rendement quantique d'ionisation est très proche de l'unité, notre attention était surtout portée sur les sections efficaces partielles de photoionisation où nous avons montré les structures d'autoionisation avec beaucoup de détails. Les rapports de branchement d'autoionisation montrent des voies dominantes que nous avons interprétées, de façon qualitative, sur des bases simples.

Pour les molécules à couches fermées (N_2, CO), la partie continue des sections efficaces (à haute énergie) est à peu près reproduite par les théories à un électron , ce qui permet de vérifier la validité des modèles théoriques utilisés. La comparaison de ces théories à nos résultats expérimentaux montre un accord seulement qualitatif dans le cas de la molécule d'oxygène à couche ouverte. Un désaccord existe en ce qui concerne la position en énergie, la largeur et l'intensité de la résonance de forme que nous avons observée pour la première fois dans la section efficace de l'état b $^4\Sigma_g^-$ de O_2^+. Nous avons tentativement attribué ce désaccord à l'existence d'une forte autoionisation dans cette région, que nous avons aussi observée et que les théories actuelles ne prennent pas en compte. D'autres perturbations de ces résonances de forme ont été évoquées dans le cas de N_2 et CO et il est important de développer les modèles théoriques pour tester ces interprétations.

Dans le cas des molécules triatomiques, la prédissociation des états de Rydberg est un processus important de désexcitation. Nous avons

obtenu des sections efficaces de dissociation vers des limites déterminées dans un large domaine d'excitation et pour plusieurs molécules (N_2O, OCS, CS_2, CO_2, SO_2, H_2O). Nous avons observé directement la compétition entre la dissociation et l'ionisation et établi leurs rapports de branchement pour un grand nombre d'états de Rydberg. Dans l'évaluation de ces rapports, nous avons adopté une nouvelle méthode qui consiste à séparer ce qui correspond à l'état de Rydberg en considérant sa section efficace au-dessus du continuum, ce qui a l'avantage d'éliminer les effets des continuums d'ionisation ou de dissociation qui peuvent varier de façon importante surtout dans les régions des seuils. Nous avons seulement présenté les résultats sur H_2O et CS_2 qui sont entièrement analysés. Ces résultats vont pouvoir aider à mieux comprendre le délicat problème de la compétition entre la prédissociation et l'autoionisation. La molécule CS_2 fournit un exemple particulièrement important pour l'étude de la compétition entre les voies. Ainsi, le rapport de branchement d'autoionisation vers les états $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$ de CS_2^+ des séries de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{B}$ est presque constant et égal à celui observé en ionisation directe , tandis que la prédissociation de l'une des séries est environ deux fois plus importante que l'autre. Une des séries de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{C}$ de CS_2^+ montre une autoionisation préférentielle très nette vers l'état $\tilde{B}$ comparée à celles vers $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$. Cette observation est à rapprocher du cas de la molécule d'oxygène où nous avons observé une autoionisation préférentielle très marquée vers l'un des continuums. Le caractère symétrique ou antisymétrique (g ou u) des états ioniques ne semble pas jouer un rôle important. Il semblerait que ce sont surtout les moments angulaires orbitaux de l'électron de Rydberg et de l'électron arraché et les projections sur l'axe internucléaire des moments angulaires orbitaux des états électroniques des ions qui jouent un rôle décisif dans le processus d'autoionisation électronique.

Au cours de ce travail, nous avons pu confirmer certains phénomènes prévus ou rarement observés ; la variation en marche d'escalier observée dans la section efficace de photoionisation au premier seuil d'ionisation de quelques molécules apparaît comme un processus d'ionisation beaucoup plus général. Nous avons déduit des valeurs absolues pour les sections efficaces de formation des différents niveaux vibrationnels au seuil et

vérifié la validité du principe de Franck-Condon au seuil. Nous avons observé, dans certains cas, l'autoionisation vibrationnelle en compétition avec l'autoionisation électronique ; cependant, nos résultats montrent bien que ce type d'autoionisation est généralement très faible.

Nous avons pu mettre en évidence, pour la première fois, une décroissance brutale des voies déjà ouvertes au passage d'un nouveau seuil d'ionisation, due à la continuité de la force d'oscillation du spectre discret au continuum . Cette observation peut être mise à profit dans un spectre de photoionisation totale pour détecter le taux de prédissociation des états de Rydberg convergeant vers des états excités de l'ion. Compte tenu du fait que la prédissociation est souvent faible comparée à l'ionisation et que la section efficace de photoionisation comporte d'autres continuums que celui étudié, l'observation d'une augmentation en marche d'escalier dans la section efficace de photoionisation au passage d'un seuil d'ionisation et qui serait due à la différence entre l'absorption et l'ionisation juste en-dessous du seuil d'ionisation n'apparaît possible que dans des cas très favorables. A notre connaissance, aucune pareille observation n'a été encore signalée dans les spectres de photoionisation.

Des structures assez larges (≈1 eV) ont pu être observées dans nos spectres à des énergies variées. Ces structures n'ont pas été prédites par la théorie à un électron et sont souvent attribuées à l'autoionisation (processus à deux électrons).

Le profil des états de Rydberg dans nos sections efficaces partielles ressemble à celui de l'ionisation totale ou de l'absorption, contrairement à ce qui a été récemment observé dans les sections efficaces partielles de formation des ions fragments où la forme du profil change de façon dramatique entre la section efficace d'ionisation totale et la formation des ions fragments. On peut se demander si la prédissociation donnant lieu aux ions fragments ne joue pas un certain rôle dans cette variation de la forme du profil.

Nous avons étudié dans le chapître I le profil de résonance des séries de Rydberg convergeant vers l'état $^4\Sigma_u^-$ de O_2^+ dans la région 500-600 Å. Dans cette méthode, nous avons utilisé la formule de Fano et les paramètres

ainsi déduits sont en bon accord avec les prévisions théoriques de Smith et prouvent probablement la validité de cette formule simple dans le cas moléculaire. Nous avons essayé, dans ce chapître, de développer cette formule pour l'appliquer aux sections efficaces partielles. Ce travail s'est heurté à plusieurs difficultés que nous avons évoquées et parmi lesquelles l'interprétation des paramètres obtenus.

Nous sommes persuadés que la compréhension approfondie du processus d'autoionisation électronique nécessite aussi l'extension des modèles théoriques à un électron, qui ont prouvé leur valeur, pour tenir compte de ce processus à deux électrons. Dans ce but, nos résultats expérimentaux peuvent être considérés, vu l'observation détaillée qu'ils permettent et le nombre d'exemples qu'ils fournissent, comme une base expérimentale suffisante pour permettre et stimuler ce développement.

Plusieurs projets d'expériences sont plus ou moins directement réalisables parmi lesquels nous citons la mesure des sections efficaces de production de fluorescence polarisée qui pourrait donner des informations très utiles sur la distribution angulaire des ions formés dans des états qui fluorescent (équivalent de la distribution angulaire des électrons déterminée par la spectroscopie de photoélectron). On peut citer aussi la dispersion de la lumière de fluorescence observée après excitation avec des photons variant dans un large domaine. Cette étude permettra d'identifier les fluorescences observées dans nos spectres d'excitation et doit être considérée comme complémentaire à notre étude. Cependant, nous pensons que nous devons essayer d'appliquer cette technique pour étudier les voies de désexcitation des états de Rydberg dans les atomes.